Einige Producte, die durch **Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat** entstehen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Franz Peters

aus Charlottenburg.

BERLIN 1893.

Druck von Gierth & Lücke, Berlin N., Linienstr. 144.

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0136

I. Einleitung.

Proust machte im Anfange dieses Jahrhunderts zuerst die Beobachtung, dass sich metallisches Blei in einer wässrigen Lösung von Bleinitrat beim Erwärmen auflöst, und dass beim Erkalten der Flüssigkeit ein Salz in gelben, glänzenden Schuppen anschiesst.

Er erklärte seine Bildung durch eine Reduction des Bleioxyds und betrachtete demnach das Salz als ein salpetersaures Bleisuboxyd. Thomson[1]) meinte, es unterschiede sich vom Bleinitrat nur durch ein Uebermass von Base. J. Berzelius[2]) studirte im Verlaufe seiner Arbeit über Salpetersäure und salpetersaure Salze die Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung näher. Ausser dem Salze Prousts, das er für basisch salpetrigsaures Bleioxydul erklärte, stellte er noch zwei andere Verbindungen dar, die er als neutrales salpetrigsaures Bleioydul und überbasisch salpetrigsaures Bleioxydul bezeichnete. Er beobachtete auch zuerst im Verlaufe der Operation eine Entwicklung von „Salpetergas", dem wenig „Stickgas" beigemengt wäre. Ohne Kenntniss der Berzeliusschen Arbeiten beschrieb Chevreul[3]) in demselben Jahre (1812) die Darstellung und Eigenschaften der erwähnten drei Salze. Das letzte war aber seiner Meinung nach mit dem Berzeliusschen nicht identisch, da es eine andere Farbe hatte und durch Einwirkung von 134,5 g Blei auf 100 g Bleinitrat entstand.

1) Système de chimie.
2) Gilb. Ann. Bd. 40 p. 186; Bd. 46 p. 157.
3) Ann. de chim. t. 83 p. 72; t. 84 p. 9.

während sich bei Berzelius nur 127 g bezw. 116,5 g Blei gelöst hatten. Sein Salz sollte mehr Base enthalten. Diese Ansicht erwies sich aber als falsch. E. Péligot[4]) erhielt ausser den bis dahin bekannten Verbindungen noch ein orangefarbenes Salz, dem er die Zusammensetzung $N_2 O_8$. 7PbO. 3HO (nach alter Schreibweise) zuerkannte. Die Salze von Berzelius und Chevreul enthalten nach ihm keine salpetrige, sondern Untersalpetersäure.

Durch die erwähnten Arbeiten waren folgende Salze bekannt geworden:

1) $Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 2 Pb O_2 H_2$ (gelb),
2) $Pb N_2 O_6 + 3 Pb N_2 O_4 + 4 Pb O_2 H_2$ (gelb),
3) $Pb N_2 O_4 + Pb O_2 H_2 + 2 Pb O$ (fleisch-, rosen-, ziegelroth),
4) $Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 3 Pb O_2 H_2 + 2 Pb O$ (orange).

Die erste Verbindung wurde durch Einwirkung eines Atoms Blei auf 1 Molecül Bleinitrat in kochender oder heisser Lösung erhalten; die zweite aus dieser durch Fällen der Hälfte des Bleioxyds mit Schwefelsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, die dritte durch 12 stündiges Kochen der Lösung eines Molecüls Bleinitrat mit $1^1/_2$ Atomen oder mehr (127 oder 135 Proc.) Blei; unterbrach man das Kochen vorher, so erhielt man ein Gemenge des ersten und des vierten Salzes, aus dem durch siedendes Wasser das erste auszuziehen war; das vierte Salz bildete sich auch beim Kochen der Lösung des ersten mit Bleioxyd. Ausserdem bekamen Chevreul und Péligot durch Einleiten von Kohlensäure in eine heisse Lösung der dritten Verbindung lange, gelbe Prismen des neutralen salpetrigsauren Bleioxyds, von denen sie aber keine Analysen mittheilten.

Wenige Jahre nach Péligot veröffentlichte Th. Bromeis[5]) seine Arbeit über die durch Einwirkung von Bleinitrat auf Blei entstehenden Salze. Er zeigte darin besonders erweiternd, wie man durch lange dauernde Einwirkung der beiden Stoffe auf einander und durch

4) Ann. de chim. et de phys. (3) t. 2 p. 87.
5) Ann. Chem. Pharm. Bd. 72 p. 38.

Behandeln der Lösungen der bekannten Präparate mit metallischem Blei neue Verbindungen erhalten könne.

Ausser den bereits beschriebenen Salzen stellte er folgende dar:

5) $3\,Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 6\,Pb\,O_2\,H_2 + 4\,Pb\,O$ (hell ziegelroth) durch mehrtägiges Sieden einer Bleinitratlösung über einem grossen Ueberschusse von Blei,

6) $Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 6\,Pb\,O_2\,H_2 + 4\,Pb\,O$ (orangeroth) nach demselben Verfahren wie 4),

7) $Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2$ (goldgelb) durch kurzes Sieden der Lösung des Salzes 1) über Blei,

8) $Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O$ (feuerroth oder grün) durch mehrstündiges Sieden der Lösung des Salzes 4) über Blei.

Die letzte Arbeit über dieses Thema hat vor ungefähr 12 Jahren N. von Lorenz[6]) geliefert. Er hat durch Behandeln einer Bleinitratlösung bei 60^0—70^0 oder in der Siedhitze mit Bleimengen, die, auf 1 Molecül Nitrat bezogen, von 1 bis $2^1/_4$*) Atom um je $^1/_4$ Atom zunahmen und unter Berücksichtigung der etwa dazwischen entstehenden Produkte eine lange Reihe von Salzen erhalten, von denen folgende an dieser Stelle noch nicht erwähnt sind:

9) $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2$ (gelblich weiss) durch $^1/_4$- bis $^3/_4$stündige Einwirkung von 31,27 g Blei (1 At.) auf 50 g Bleinitrat (1 Mol.) in 1 l Wasser oder durch $^1/_2$ stündiges Kochen derselben Mengen,

10) $3\,(2\,Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2) + 2\,H_2\,O$ (hellgelb) bei den vorigen Verhältnissen nach $2^1/_2$ Stdn.,

11) $3\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2) + 4\,H_2\,O$ (citronengelb) durch vollständige Lösung der 31,27 g Blei in der wässrigen Lösung von 50 g Bleinitrat nach 6 Stdn.,

---

6) Wien. Akad. Ber. Bd. 24. 2. Abth. p. 1133.

*) Wo in dieser Arbeit Bruchtheile von Molecülen oder Atomen geschrieben werden, geschieht es nur der Kürze und besonders der leichteren Vergleichung wegen.

12) $6\,Pb\,N_2\,O_6 + 7\,Pb\,N_2\,O_4 + 13\,Pb\,O_2\,H_2 + 8\,H_2\,O$ (dem äusseren Ansehen nach von 11) nicht zu unterscheiden) aus 50 g Bleinitrat und 34 g Blei nach 7 Stdn.,

13) $3\,Pb\,N_2\,O_6 + 5\,Pb\,N_2\,O_4 + 8\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,H_2\,O$ aus 1 Mol. Bleinitrat und $1^1/_4$ At. Blei,

14) $3\,(Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2) + 2\,H_2\,O$ (13) ähnlich) aus 50 g Bleinitrat und 42 g Blei,

15) $3\,(Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2) + 2\,H_2\,O$ (tiefere Nüance) aus 50 g (1 Mol.) Bleinitrat und 46,9 g Blei ($1^1/_2$ At.).

Salz 13) hält er mit 1) für identisch, 4) mit seinem $2\,Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 6\,Pb\,O_2\,H_2 + 5\,Pb\,O$, 3) mit seinem $Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$, 7) höchst wahrscheinlich mit seinem $Pb\,N_2\,O_6 + 4\,Pb\,N_2\,O_4 + 5\,Pb\,O_2\,H_2$ oder $Pb\,N_2\,O_6 + 5\,Pb\,N_2\,O_4 + 6\,Pb\,O_2\,H_2$, 6) mit seinem $Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2 + 3\,Pb\,O$ und 8) mit seinem $11\,Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 20\,Pb\,O$. Dagegen meint er, dass 1) in Wirklichkeit mehr salpetrige Säure enthalten müsse als der Formel entspricht; das reine Salz sei 11).

Die Hoffnung, die von Lorenz aufgestellten Formeln auf einfachere zurückführen zu können, veranlasste mich, die Produckte, die bei der Einwirkung allmälig steigender Mengen Blei auf siedende wässrige Bleinitratlösung erhalten werden, unter etwas abgeänderter Concentration der Lösung und unter genauer Beobachtung der zur Lösung des Bleis erforderlichen Zeit, nochmals zu untersuchen. Daran schloss ich Versuche über die Einwirkung von Bleioxyd auf kochende Lösungen einiger Salze, die auf dem ersten Wege erhalten werden, und über ihre Umsetzung, sowie über die Wechselzersetzung von Bleinitrat mit Kaliumnitrit. Ueber den letzteren Gegenstand gab es bis dahin nur eine Angabe Langs,[7]) der aus Bleinitrat und einem bedeutenden Ueberschusse von Kaliumnitrit das Salz

$2\,Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 6\,K\,N\,O_2 + 3\,H_2\,O$

bekommen haben will.

7) Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1860; Jahresb. 1862. p. 102.

Ausser den meisten der Verbindungen, die durch die früheren Arbeiten bekannt geworden waren, stellte ich eine Reihe neuer dar, sodass die Zahl der Salze, die nach einer der erwähnten Weisen, öfter auf mehreren Wegen zu erhalten sind, auf 28 stieg. Die Krystallform aller ist sehr ähnlich, und es ist, wie ich in dem letzten Abschnitte eingehender auseinander gesetzt habe, äusserst wahrscheinlich, dass die Mehrzahl isomorphe Mischungen sind je zweier der Salze: $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2$, $Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$, $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$, $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$, $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$, $Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2$, $Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O$ und $Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$.

II. Allgemeiner Theil.

A. Darstellung der Salze.

Um in späteren Abschnitten eine unnütze Wiederholung zu vermeiden, will ich gleich an dieser Stelle das allgemeine Verfahren angeben, nach dem ich bei der Darstellung der zu behandelnden Verbindungen gearbeitet habe.

Bleinitrat wurde in ausgekochtem, kochendem Wasser, das sich in einem möglichst langhalsigen Kolben befand, gelöst und zu der Lösung auf einmal die berechnete Menge Blei in kleinen, dünnen, durchaus blanken Schnitzeln gesetzt. Dann wurde der Kolben mit einem durchbohrten Korke verschlossen und die Flüssigkeit auf dem Sandbade in gelindem Kochen erhalten. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit durch kochendes, ausgekochtes ersetzt, und der Kolbeninhalt ab und zu tüchtig umgeschüttelt. Die Auflösung des Bleis geht bis zu einem gewissen Zeitpunkte nur langsam von statten, dann sehr

schnell, bis nur noch ein verhältnissmässig kleiner Rückstand übrigbleibt, und schliesslich bis zu dessen vollständigem Verschwinden mit ausserordentlicher Trägheit. Das Blei bleibt ziemlich lange blank. Nach seiner gänzlichen Lösung wurde die Flüssigkeit filtrirt und über Nacht in Krystallisationsschalen erkalten gelassen. Einige Male habe ich auch, um die Abkühlung zu verlangsamen, die Schalen in Watte eingepackt, wodurch ich grössere Krystalle zu erzielen hoffte. Dem Augenscheine nach gelang dies auch in manchen Fällen; eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass sich nur mehr Krystalle wie unter gewöhnlichen Verhältnissen über einander geschoben hatten. Die Krystalle wurden nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit kaltem ausgekochtem Wasser gut gewaschen, zwischen Fliesspapier so viel wie möglich abgedrückt und dann an der Luft völlig getrocknet. In den Fällen, wo ich die Mutterlauge nochmals eindampfte, geschah dies, nachdem sie durch Filtration von übergeschwemmtem erstem Anschusse und von der Bleicarbonatschicht, die sich beim Stehen auf ihr gebildet hatte, befreit war, durch allmäliges Eindampfen im Kolben.

Aehnlich verfuhr ich zur Herstellung der Verbindungen, die durch Einwirkung von Bleioxyd auf die vorher erhaltenen Salze entstehen.

Zum Studium der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Bleinitrat und auf die nach der ersten Methode dargestellten basischen Salze konnte nicht von dem käuflichen festen Nitrit ausgegangen werden, da dieses einen sehr wechselnden Gehalt an salpetriger Säure besitzt. Ich benutzte deshalb eine Lösung, die im ccm 0,0574 g N_2O_3 enthielt. Auch bei dieser Versuchsreihe kamen nur ausgekochte Lösungen zur Verwendung.

Im Theile III habe ich der Kürze halber die zu dem betreffenden Experimente angewendeten Mengen von Bleinitrat, Blei und Wasser ohne verbindende Worte oder Sätze an den Anfang jedes Abschnittes gesetzt und dann die Zeit folgen lassen, die zur vollständigen Auflösung des gesammten Bleis nöthig war.

B. Analysen-Methoden.

Zur Bestimmung des Bleis wurde im allgemeinen die Substanz im Porzellantiegel mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure übergossen, diese auf dem Sandbade vorsichtig und allmälig abgedampft und der letzte Rest über freier Flamme entfernt. Dann wurde noch einige Minuten schwach geglüht, mit der Vorsicht, dass die Spitze der Flamme nur gerade den Boden des Tiegels berührte. Dadurch wird eine theilweise Umwandlung des Sulfats in Carbonat vermieden. Nur ganz vereinzelt fällte ich das Blei durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu der heissen Salzlösung. Ein Exsiccator ist, wie überall da, wo es sich nicht um hygroskopische Substanzen handelt, die gewogen werden sollen, hier vollständig zu entbehren. Der Tiegel wird erhitzt, im Arbeitsraume erkalten gelassen, 10 Minuten in die Wage gestellt und dann gewogen. Ebenso verfährt man mit dem Tiegel, wenn er das Bleisulfat enthält.

Salpetrige Säure bestimmt man am genausten, wie erst vor einiger Zeit – nach Beendigung meiner Arbeit wieder G. Lunge[8]) durch Mittheilung vergleichender Versuche eines seiner Schüler bewiesen hat, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Doch giebt die Methode, wenn man Kaliumpermanganat bis zur minutenlangen Rothfärbung in die Nitritlösung fliessen lässt (Feldhaus-Boeckmann) zu niedrige und untereinander nicht gut stimmende Resultate, weil etwa entstehendes Stickoxyd zu leicht, ohne oxydirt zu werden, aus der Flüssigkeit entweichen kann. Auch die Vorsichtsmassregeln, unter denen N. v. Lorenz[9]) arbeitete, dürften die Fehler, die der Methode in der ursprünglichen Gestalt anhaften, nicht ganz beseitigen. Ich wandte deshalb die Modification an, die G. Lunge[10]) zuerst für die Nitroseanalyse vorgeschlagen hat: Man lässt

8) Zschr. angew. Chem. 1891. p. 629.
9) Wien, Akad. Ber. Bd. 24. 2. Abth. p. 1138.
10) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 10, p. 1074.

die Nitritlösung bei 30- 40° zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Chamäleonlösung fliessen. Nach der oben erwähnten Mittheilung[8]) beträgt bei dieser Arbeitsweise unter Anwendung von Halbnormalchamäleon die Abweichung von den theoretischen Werthen + 0,1 Proc., bei Zehntelnormalchamäleon der grösste Fehler — 0,23, die übrigen bis ± 0,16 Proc. vom Mittel. Weil ich mit Bleisalzen zu thun hatte, zog ich es vor, mit Salpetersäure statt mit Schwefelsäure anzusäuern. Zuerst wurde immer ein Vorversuch angestellt, um die ungefähr erforderliche Nitritmenge zu ermitteln. Bei den eigentlichen Bestimmungen wurde dann der grösste Theil des Nitrits zu der kalten Chamäleonlösung gesetzt, darauf diese auf 30 -40° erwärmt und zu Ende titrirt. Die Nitritlösungen wurden sehr verdünnt angewendet, stets auf 200 ccm aufgefüllt und von einer solchen Concentration gewählt, dass die in ihnen enthaltene Menge salpetriger Säure bei allen Versuchen annähernd dieselbe war. Den Titer der Chamäleonlösung, von der zu jeder Bestimmung 10 ccm verwendet wurden, stellte ich, unter Beobachtung der eben angeführten Verhältnisse, mit Silbernitrit. Die im folgenden in Betracht kommenden Titer sind:

1) 1 ccm K Mn O_4 = 0,0013446 g $N_2 O_3$,
2) 1 „ „ = 0,0013348 „ „ „,
3) 1 „ „ = 0,001319 „ „ „,
4) 1 „ „ = 0,0012886 „ „ „.

Bei der Wiedergabe der Analysenresultate habe ich auf den Titer in der Art hingewiesen, dass ich seine Zahl als Index den ccm anfügte. „Verbraucht 110 ccm (^{1})“ heisst also: Zur Reduction der 10 ccm Chamäleonlösung, von der 1 ccm 0,0013446 g $N_2 O_3$ entspricht, wurden von den 200 ccm der Lösung der angewendeten Substanzmenge 110 ccm verbraucht.

Die Bestimmung der Salpetersäure wurde indirekt ausgeführt, indem erst die Gesammt-Stickstoff-Menge ermittelt, von dieser der Nitrit-Stickstoff subtrahirt und aus der Differenz der Salpetersäure-Gehalt berechnet wurde.

Zur Bestimmung des Gesammt-Stickstoffs benutzte ich die zuerst von Harcourt[9]) vorgeschlagene, später von J. M. Eder[10]) modificirte Methode. Sie beruht darauf, dass man den Stickstoff in einer alkalischen Lösung des Salzes durch ein Gemenge von fein granulirtem Zink und Eisenfeilspähnen in Ammoniak überführt, dieses abdestillirt und in überschüssiger titrirter Zehntelnormalsäure auffängt. Zinkstaub kann man an Stelle des granulirten Zinks nicht verwenden, da die Flüssigkeit dann bei der Destillation viel zu stark schäumt. Dieses Schäumen bildet überhaupt einen Uebelstand der Methode. Es wird auch bei Anwendung der von J. M. Eder vorgeschlagenen ganz bestimmten Mengen der Reductionsmaterialien und der Kalilauge, sowie eines Luftstromes nicht immer und nicht mit genügender Sicherheit vermieden. Ich wählte deshalb als Reductionsgefäss einen möglichst geräumigen (1 l-) Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke. Die durch die eine Bohrung gehende Röhre stellte die Verbindung mit dem Kühler und dadurch mit den Absorptionsflaschen her; die durch die andere Bohrung eingeführte reichte bis zum Boden des Kolbens und diente zum Einleiten von Wasserdampf. Gleichzeitig konnte von einem Gasometer aus ein Luftstrom durch den Apparat geschickt werden. Die Absorptionsgefässe bestanden aus zwei kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit doppelt durchbohrten Stopfen. Das vom Kühler kommende Rohr reichte gerade durch den Stopfen des ersten Kolbens hindurch, während das durch die zweite Bohrung eingeführte im ersten Kolben einige cm vom Boden abblieb und im zweiten ihn berührte. Durch diese Anordnung wird ein Hinüberpressen der vorgeschlagenen Säure aus dem ersten in das zweite Absorptionsgefäss und bei nachlassendem Gasdrucke ein Zurücksteigen im entgegengesetzten Sinne vermieden, so dass das eine Ende der ⌐ Röhre beständig in die Säure taucht. Bei den nothwendigen Schlauchverbindungen ist darauf zu sehen, dass stets Glas an Glas stösst. In den

9) J. chem. soc. vol. 15. p. 385.
10) Zschr. anal. Chem. Bd. 16. p. 309.

Reductionskolben kam das trockene Salz. Dazu wurden auf etwa 0,07 g Stickstoff 50 g fein granulirtes Zink, 25 g Eisenfeile, 50 ccm Wasser und etwas Paraffin gesetzt. Letzteres soll bei der späteren Destillation ein Schäumen verhindern. Dann wurden 8—10 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt, schnell der Kork aufgesetzt und die Verbindung mit dem Kühler hergestellt. Schon vorher muss man das Dampfzuleitungsrohr durch Schlauch und Quetschhahn verschliessen und die mit der Zehntelnormalsäure beschickten Erlenmeyerschen Kölbchen mit dem Kühler verbinden, damit durch den sich sofort entwickelnden Wasserstoff kein Ammoniak unabsorbirt mitgerissen werden kann. Man lässt nun einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Enthält die angewendete Salzmenge etwa 0,07 g Stickstoff, so genügen 1—2 Stunden; doch habe ich zur Controle in den meisten Fällen wenigstens die eine Probe über Nacht stehen lassen. Kann man annehmen, dass die Reduction der Stickstoffsäuren zu Ammoniak vollendet ist, so wird der Kolben auf dem Sandbade bis zum Schmelzen des Paraffins erhitzt, dann die Flamme entfernt und weiter mit Wasserdampf überdestillirt, wie es zuerst von Fr. Rüdorff vorgeschlagen wurde. Nach etwa ½ Stunde wird die Destillation, während welcher noch ein Luftstrom durch den Apparat geleitet werden kann, unterbrochen, das Kühlerrohr nachgespült und die überschüssige Säure mit Methylorange als Indicator zurücktitrirt.

Die von Ulsch[11]) vor einiger Zeit vorgeschlagene Methode der Reduction in saurer Lösung, mit der sehr gute Resultate zu erhalten sind([12]), wurde mir zu spät bekannt, als dass ich sie noch hätte erproben und anwenden können. Ehe ich sie kennen lernte, hatte ich Versuche zur Reduction der Salpetersäure des Bleinitrats in saurer Lösung mit Zinkstaub und Zinkgranalien bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Sie zeigten, dass auf diesem Wege eine quantitative Umwandlung in Ammoniak nicht zu erreichen ist.

11) Chem. Centralbl. 1890, II. p. 926.
12) Vgl. u. a. Zschr. f. angew. Chem. 1891. p. 239, 398. Apoth.-Z. 1891 p. 377.

Vorgeschlagen wurde von mir stets Salpetersäure. Ihre Titer waren folgende:

1) 1 ccm HNO_3 = 0,005963 g,
2) 1 „ „ = 0,00695 g,
3) 1 „ „ = 0,0062842 g.

Die dem Titer entsprechende Zahl wurde bei den nachstehenden Versuchsergebnissen, wie oben ausgeführt worden ist, den neutralisirten ccm HNO_3 als Index angefügt.

Das in der Form von Hydroxyl in den zu untersuchenden Verbindungen enthaltene Wasser ist von keinem Autor vor mir bestimmt worden. Seine Menge musste aber leicht zu ermitteln sein, wenn man die zur Umwandlung von Bleihydroxyd in Bleinitrat erforderlichen ccm Normalsalpetersäure bestimmte. Dies ist durch direkte Titration der Lösung in ausgekochtem Wasser, wenigstens bei den Salzen, die Nitrit enthalten, nicht zu erreichen, weil wahrscheinlich die salpetrige Säure verändernd auf das als Indicator zugesetzte Methylorange oder Tropäolin einwirkt, und deshalb keine scharfe Endreaktion erhalten werden kann. Daher empfiehlt es sich, folgende Methode zu befolgen. Die Lösung der Salze in ausgekochtem Wasser wird siedend mit einer gemessenen Menge überschüssiger titrirter Salpetersäure versetzt, unter Einleiten von Kohlensäure zur Vertreibung der salpetrigen Säure einige Zeit gekocht, abgekühlt und mit titrirter Kalilauge bis zur Lachsfärbung versetzt. Zieht man von der im Ganzen verbrauchten Menge Salpetersäure die zur Oxydation des Nitrits nöthige ab, die aus dem gefundenen N_2O_3-Gehalte des angewendeten Salzes berechnet werden kann, so hat man die Menge Salpetersäure, die zur Ueberführung des Hydroxyds in Nitrat erforderlich ist. Aus ihr kann man die als Hydroxyl in der Verbindung enthaltene Wassermenge berechnen. Werden die einzelnen Manipulationen ohne Unterbrechung, möglichst rasch hinter einander ausgeführt, so erhält man auf 0,2—0,3 Proc. genaue Resultate, also sehr zufriedenstellende, wenn man den Fehler bedenkt, der durch den Abzug der Salpeter-

säuremenge, die zur Oxydation des Nitrits verbraucht wird, gemacht werden kann.

Nicht anwendbar ist natürlich, streng genommen, die Methode bei den Salzen, die ausser Bleihydroxyd noch Bleioxyd als solches enthalten. Aber, abgesehen davon, dass sie ein Kriterium bildet, ob eine solche Verbindung wirklich vorliegt, ist sie auch hier insofern nicht ohne Nutzen, als man aus den nach Berücksichtigung der salpetrigen Säure gefundenen g Salpetersäure die an O und O H gebundene Menge Blei und demnach auch ihr Verhältniss zu der als Nitrat und Nitrit in dem Salze vorhandenen ausrechnen kann. Ein gewisser Werth der Methode in diesem Falle besteht ferner darin, dass sie auch hier noch zur Ermittlung des Hydroxyl-Wasser-Gehaltes herangezogen werden kann, wenn man die am Schlusse erhaltene Salpetersäuremenge in dem Verhältnisse verkleinert, in dem der Formel nach O und O H zu einander stehen und den so gefundenen Werth der Wasser-Berechnung zu Grunde legt. Die dergestalt ermittelten Procentzahlen haben zwar nicht den Werth der ausschliesslich durch Analyse gefundenen, sind aber immerhin zur Beurtheilung der Richtigkeit der aufgestellten Formel von einiger Bedeutung.

Der Krystallwasser-Gehalt wurde nicht bestimmt.

III. Experimenteller Theil.

A. Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösung.

1.

50 g Bleinitrat, 4.6 g Blei **(7 Pb N_2 O_6 : 1 Pb)**, 1 l Wasser von 60—70°. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen.

0,7727 g Substanz. NH_3 neutralisirte 27,23 ccm HNO_3 = 18,98% N_2O_5.

N_2O_3 war nicht vorhanden, da Chamäleonlösung nicht reducirt wurde.

Das erhaltene Salz ist demnach: **Pb N_2 O_6 + Pb O_2 H_2**

N_2O_5 gef. 18,98 ber. 18,90

2.

50 g Bleinitrat, 7,8 g Blei **(4 Pb N_2 O_6 : 1 Pb)**, 1 1/2 (3/4) l Wasser, 4 1/2 (2) Stdn. Die Flüssigkeit färbt sich nur sehr allmälig, sodass sie in dem ersten Viertel der zur vollständigen Lösung des Bleis nöthigen Zeit nur einen schwach gelben Schein besitzt. Die endgültige Färbung steht an Intensität hinter der mit weit mehr (33—39 g) Blei erhaltenen dem Augenscheine nach nicht zurück. Schwach gelbliche, spitze rhombische Krystalle oder lichtstrohgelbe, pfriemförmige, wenig glänzende Aggregationen. Letztere Modification wurde bei Anwendung von 1 1/2 l, erstere bei Anwendung von 3/4 l Wasser erhalten. Die Mutterlauge (1 1/2 l), die stark gelb gefärbt ist, giebt, auf die Hälfte eingedampft, ganz ähnliche Aggregationen. Sie haben, wie die Zahl unter a) zeigt, dieselbe Zusammensetzung wie der erste Anschuss.

0,7768 (0,9791 *) g Substanz gaben 0,8203 (1,0378) g $PbSO_4$ = 77,70 (77,98) % Pb O.

0,8330 g Substanz a) gaben 0,8821 g $PbSO_4$ = 77,91 % Pb O.

0,5097 (0,4423) g Substanz. Zur Ueberführung des Hydroxyds in Nitrat gebraucht 16,92 (14,78) ccm HNO_3 (2) = 3,29 (3,32) % H_2O.

Diese Resultate ergeben die Formel:

$Pb N_2 O_6 + Pb O_2 H_2$

	gef.				ber.
		a.		Mittel	
Pb O	77,70	77,98	77,91	77,86	77,95
H_2O (Hydroxyl-) . .	3,29	3,32		3,31	3,15

3.

25 g Bleinitrat, 7,8 g Blei **(2 $Pb N_2 O_6$: 1 Pb)**, 1/4 l Wasser, 1 Stunde. Die Lösung war nur schwach getrübt. Eine Probekrystallisation zeigte unter dem Mikroskope Rhomboëder, die vorwogen, und Tafeln, deren Zahl beim Stehenlassen der Lauge über Nacht zunahm. Bei einem erneuten Versuche wurden deshalb folgende Bedingungen innegehalten:

50 g Bleinitrat, 15,6 g Blei, 1 1/2 l Wasser von 65—70°, 4 1/2 Stunden. Gesammelt und analysirt wurden nur die hellgelben, stark perlmutterglänzenden Schüppchen, die sich bei einer Temperatur der Lösung zwischen 70° und 35° ausschieden. Bei weiterem Abkühlen der bei 35° abgegossenen Flüssigkeit wurde wieder ein Gemenge erhalten.

0,6011 (0,6400) g Substanz lieferten 0,6403 (0,6793) g $PbSO_4$ = 78,37 (78,09) % Pb O.

0,7022 (1,2840) g Substanz. NH_3 neutralisirte 25,89 (46,00) ccm HNO_3 (3) = 5,16 (5,02) % N.

0,3656 (0,5940; 0,5777; 0,4919) g Substanz. Verbraucht: 148,55 (97,07; 99,25; 109,45) ccm (2) = 4,92 (4,63; 4,66; 4,96) % N_2O_3.

*) Die bei Angabe der Analysen in Klammern stehenden Zahlen gelten für die Controlversuche.

4,94 (4,65) % N_2O_3 = 1,82 (1,72) % N, mithin ist vorhanden Nitrat- N = 3,34 (3,30) % = 12,85 (12,70) % N_2O_5.

Nach diesen Procentzahlen lässt sich für das Salz die Formel aufstellen:

$2\,PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3\,PbO_2H_2 + 2\,H_2O$

			gef.		Mittel	ber.
PbO	78,37	78,09	—	—	78,23	77,77
N_2O_5	12,85	12,70	—	—	12,78	12,57
N_2O_3	4,92	4,63	4,66	4,96	4,79	4,43
H_2O (Hydroxyl-)	—	—	—	—	—	3,14
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	—	2,09
						100,00
N	5,16	5,02	--	—	5,09	4,90

Lässt man die bei 35 ° abgegossene Mutterlauge einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, trennt dann die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen und dampft sie 2 Stunden lang auf die Hälfte ein, so erhält man weisse, glänzende Blättchen neben pfriemförmigen Aggregationen (vgl. 2).

0,9393 g Substanz ergaben 0,9960 g $PbSO_4$ = 78,02 % PbO.

Aussehen und Analyse erwiesen also diesen Anschuss als

$PbN_2O_6 + PbO_2H_2$

	gef.	ber.
PbO	78,02	77,95

4.

50 g Bleinitrat, 19,6 g Blei **(8 PbN_2O_6 : 5 Pb)**, 1½ l Wasser, 6½ Stunden. Auch hier wird die Flüssigkeit erst nach etwa ¾ Stunden einigermassen deutlich gelb. Ziemlich gross ausgebildete, schwefelgelbe, stark glänzende Krystalle, die sich häufig zu schuppigen Aggregaten übereinanderschieben.

1,0433 (0,7473; 0,6084) g Substanz ergaben 1,1052 (0,7937; 0,6458) g $PbSO_4$ = 77,94 (78,14; 78,10) % PbO.

1,6450 (0,8255) g Substanz. NH_3 neutralisirte 51,87 (26) ccm HNO_3 (²) = 4,88 (4,88) % N.

0,4509 (0,4198; 0,4155) g Substanz. Verbraucht 118,4 (126,4; 129,15) ccm (¹) = 5,04 (5,07; 5,01) % N_2O_3.

5,04 % N_2O_3 = 1,86 % N, mithin Nitrat-N = 3,02% = 11,62 (11,62) % N_2O_5.

0,3489 (0,2983) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 14,89 (12,94) ccm HNO_3 (²) = 0,103485 (0,089933) g HNO_3 Zur Oxydation von 5,04 % N_2O_3 sind nöthig 0,029141 (0,024915) g HNO_3, sodass zur Ueberführung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden: 0,074344 (0,065018) g HNO_3, die entsprechen 3,04 (3,11) % H_2O.

Aus diesen Werthen folgt die Formel

$5\,PbN_2O_6 + 3\,PbN_2O_4 + 8\,PbO_2H_2 + 6\,H_2O$.

			gef.	Mittel	ber.
PbO	77,94	78,14	78,10	78,06	77,75
N_2O_5	11,62	11,62	—	11,62	11,78
N_2O_3	5,04	5,07	5,01	5,04	4,98
H_2O (Hydroxyl-)	3,04	3,11	—	3,08	3,14
H_2O (Krystall-)	—	—	—	—	2,35
					100,00
N	4,88	4,88	—	4,88	4,90

5.

50 g Bleinitrat, 23,5 g Blei **($4\,PbN_2O_6 : 3\,Pb$)**, 1½ l Wasser, 2¼ Stunden. Tafelförmige Kryställchen, deren Farbe eine etwas andere Nüance als die der unter 4) zeigt, und die weniger stark glänzen.

1,3374 g Substanz lieferten 1,4136 g $PbSO_4$ = 77,77 % PbO.

2,0357 (1,6017) g Substanz. NH_3 neutralisirte 72,32 (56,30) ccm HNO_3 (³) = 4,97 (4,92) % N.

0,5205 (0,3858) g Substanz. Verbraucht 99,27 (130,18) ccm (²) = 5,17 (5,32) % N_2O_3.

5,32 (5,17) % N_2O_3 = 1,96 (1,91) % N, mithin Nitrat-N = 3,01 (3,01) % = 11,58 (11,58) % N_2O_5.

Die gefundenen Analysenresultate weichen nur wenig von denen des Salzes 4) ab, stimmen aber genauer mit der Formel überein:

$3\,PbN_2O_6 + 2\,PbN_2O_4 + 5\,PbO_2H_2 + 4\,H_2O$

	gef.		Mittel	ber.
PbO	77,77	—	77,77	77,74
N_2O_5	11,58	11,58	11,58	11,31
N_2O_3	5,32	5,17	5,25	5,30
H_2O (Hydroxyl-)	—	—	—	3,14
H_2O (Krystall-)	—	—	—	2,51
				100,00
N	4,97	4,92	4,95	4,90

6.

50 g Bleinitrat, 27.4 g Blei **($8\,PbN_2O_6 : 7\,Pb$)**, $1^1/_2$ l Wasser, $2^1/_2$ Stunden. Die Flüssigkeit wurde fast sofort nach dem Eintragen des Bleis gelblich und trübte sich nur zum Schlusse ein wenig. Die Krystallisation begann erst nach etwa 1 Stunde und lieferte Tafeln, die sich zu ziemlich grossen schuppenförmigen Bildungen übereinanderlagerten und dem äusseren Ansehen nach nicht von 5) zu unterscheiden waren.

0,7125 (1,2294) g Substanz gaben 0,7517 (1,2987) g $PbSO_4$ = 77,62 (77,72) % PbO.

1,2749 (1,1803) g Substanz, NH_3 neutralisirte 40,39 (37,11) ccm HNO_3 (2) = 4,90 (4,87) % N.

0,3101 (0,6235) g Substanz. Verbraucht 129,1 (65,02) ccm (2) = 6,67 (6,59) % N_2O_3.

6,67 (6,59) % N_2O_3 = 2,46 (2,43) % N, mithin Nitrat-N = 2,44 (2,44) % = 9,39 (9,39) % N_2O_5.

1,0593 (0,8607; 0,6589; 0,5067) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 47,16 (39,59; 29,8; 23,1) ccm HNO_3 (2) = 0,327761 (0,27515; 0,20711; 0,160545) g HNO_3. Zur Oxydation von 6,63 % N_2O_3 sind nöthig 0,116386 (0,094566; 0,072394; 0,055672) g HNO_3, sodass zur Ueberführung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden

0,211375 (0,180584; 0,134716; 0,104873) g HNO_3, die entsprechen 2,85 (3,00; 2,92; 2,96) % H_2O.

Aus diesen Zahlen muss folgende Formel gefolgert werden:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2\,PbO_2H_2 + 2\,H_2O$$

			gef.		Mittel	ber.
PbO	77,62	77,72	—	—	77,67	77,68
N_2O_5	9,39	9,39	—	—	9,39	9,42
N_2O_3	6,67	6,59	—	—	6,63	6,63
H_2O (Hydroxyl-)	2,85	3,00	2,92	2,96	2,92	3,14
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	—	3,13
						100,00
N	4,90	4,87	—	—	4,89	4,89

7.

50 g Bleinitrat, 31,3 g Blei (1 Pb N O : 1 Pb), 1½ l Wasser, 2½ Stunden. Aus der Lösung begannen nach etwa 1 Stunde grosse, schwefelgelbe, stark glänzende Krystallaggregationen anzuschiessen, deren Menge sich über Nacht stark vermehrte. Die Mutterlauge war farblos.

0,6559 (0,6227) g Substanz gaben 0,6944 (0,6593) g $PbSO_4$ = 77,90 (77,90) % PbO.

1,0263 (0,8730) g Substanz. NH_3 neutralisirte 33,29 (28,48) ccm HNO_3 (²) = 5,02 (5,05) % N.

0,4356 (0,3097; 0,2570) g Substanz. Verbraucht 87,55 (124,7; 149,02) ccm (²) = 7,00 (6,91; 6,97) % N_2O_3.

6,91 (6,97) % N_2O_3 = 2,55 (2,57) % N, mithin Nitrat-N = 2,47 (2,48) % = 9,50 (9,54) % N_2O_5.

0,9138 (1,3900; 0,5152; 0,7421) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 42,01 (60,89; 23,51; 33,7) ccm HNO_3 (²) = 0,29197 (0,423185; 0,163395; 0,234215) g HNO_3. Zur Oxydation von 6,91 % N_2O_3 sind nöthig 0,10464 (0,15917; 0,058996; 0,084979) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,18733 (0,264015; 0,104399; 0,149236) g HNO_3, die entsprechen 2,93 (2,71; 2,89; 2,87) % H_2O.

Die Formel des Salzes ist also dieselbe wie die unter 6), nämlich:

$$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,H_2\,O$$

			gef.		Mittel	ber.
Pb O	77,90	77,90	—	—	77,90	77,68
$N_2\,O_5$	9,50	9,54	—	—	9,52	9,42
$N_2\,O_3$	6,97	6,91	7,00	—	6,96	6,63
$H_2\,O$ (Hydroxyl-)	2,87	2,89	2,71	2,93	2,85	3,14
$H_2\,O$ (Krystall-) .	—	—	—	—	—	3,13
						100,00
N	5,02	5,05			5,04	4,89

8.

50 g Bleinitrat, 39,1 g Blei (**4 Pb $N_2\,O_6$: 5 Pb**), 2 l Wasser, 4½ Stunden. Die grösste Menge des Bleis war schon nach etwa 2 Stunden gelöst. Die Lösung wurde im Kolben auf 1¾ l eingedampft und gab dann a) beim langsamen Abkühlen in Watte stark glänzende, citronengelbe Tafeln, b) beim Erkalten und 2tägigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stark glänzende, schwefelgelbe Tafeln. Unter dem Mikroskop betrachtet stellten sich beide Anschüsse als ein Gemenge von zweierlei Krystallen heraus. Die einen gehörten offenbar dem Salze $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,H_2\,O$ an; die andern waren wie jene rhombisch, aber dicker und viel weniger durchsichtig.

Wurden die schwach gelblich gefärbten Mutterlaugen auf etwa die Hälfte eingedampft, so erhielt ich eine geringe Menge orangegelber, glänzender Kryställchen, von denen die aus der Lauge a), die im folgenden mit aa) bezeichnet sind, schuppig aggregirt, die aus der Lauge b), unter bb) aufgeführten einzeln ausgebildet waren.

aa.

0,3937 g Substanz. NH_3 neutralisirte 13,71 ccm HNO_3 (²) = 5,39 % N.

0,2866 g Substanz. Verbraucht 99,55 ccm (¹) = 9,43 % $N_2\,O_3$.

9,43 % N_2O_3 = 3,48 % N, mithin Nitrat-N = 1,91 % = 7,35 % N_2O_5.

Soweit aus diesen beiden Bestimmungen überhaupt ein Schluss auf die Zusammensetzung des Salzes gestattet ist, muss ihm die Formel zugeschrieben werden:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,Pb(NO_2)_2 + 3\,Pb(OH)_2$$

	gef.	ber.
N_2O_5	7,35	6,54
N_2O_3	9,43	9,21
N	5,39	5,10

bb.

0,3487 g Substanz lieferten 0,3709 g $PbSO_4$ = 78,26 % PbO.

1,0470 g Substanz, NH_3 neutralisirte 27,52 ccm HNO_3 (2) = 4,07 % N.

0,3267 g Substanz. Verbraucht 98,4 ccm (1) = 8,37 % N_2O_3.

8,37 % N_2O_3 = 3,09 % N, mithin Nitrat-N = 0,98 % = 3,77 % N_2O_5.

0,3942 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 19,22 ccm HNO_3 (2) = 0,133579 g HNO_3. Zur Oxydation von 8,37 % N_2O_3 sind nöthig 0,054678 g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,078901 g HNO_3, die entsprechen 2,86 % H_2O.

Aus diesen Zahlen folgt die Formel:

$$Pb(NO_3)_2 + 3\,Pb(NO_2)_2 + 6\,Pb(OH)_2 + 10\,H_2O$$

	gef.	ber.
PbO	78,26	78,12
N_2O_5	3,77	3,79
N_2O_3	8,37	8,00
H_2O (Hydroxyl-)	2,86	3,78
H_2O (Krystall-)	—	6,31
		100,00
N	4,07	3,94

Gegen diese Formel spricht vor allem die sonst niemals erhaltene grosse Differenz von 0,9 % zwischen dem berechneten und dem gefundenen Hydroxylwasser-Gehalt.

Doch geben andere Formeln (z.B. $Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 5\,Pb\,O_2\,H_2 + 7\,H_2\,O$) neben einem nur wenig mehr angenäherten Werth des letzteren (3,52 %) eine so bedeutende Abweichung von dem gefundenen Salpetrigsäure-Gehalt (8,92 %), dass ich vorzog, die zuerst gegebene Formel beizubehalten.

9.

50 g Bleinitrat, 46,9 g Blei (**2 Pb N₂ O₆ : 3 Pb**), 1 1/2 l Wasser, 4 Stunden. Die Flüssigkeit blieb in den ersten 1 1/4 Stunden rein dunkelgelb, wurde dann schmutzig — nach 1 1/2 Stunden war die grösste Menge des Bleis gelöst — und allmälig heller gelb. Bei einer zweiten Darstellung des Salzes, bei der weniger häufig umgeschüttelt wurde, war die Lösung noch nach 3 1/2 Stunden gelb und klar und verschwand das ganze Blei erst nach 7 Stunden. Aus beiden Laugen krystallisirten ziemlich kleine, glänzende, orangefarbige Krystalle, die eine etwas röthere Nüance als die unter 8aa) und 8bb) beschriebenen zeigten. Bei der zweiten Darstellung erhielt ich neben ihnen 2 kleine grüngelbe Krystalle, die entfernt wurden.

1,1919 (0,8262; 0,9219) g Substanz gaben 1,3871 (0,9622; 1,0760) g $Pb\,S\,O_4$ = 85,63 (85,69; 85,87) % Pb O.

1,2590 (1,1260; 1,3469) g Substanz. $N\,H_3$ neutralisirte 29,43 (26,68; 31,54) ccm $H\,N\,O_3$ (2) = 3,62 (3,67; 3,63) % N.

0,4364 (0,3668; 0,3747) g Substanz. Verbraucht 111,65 (131,85; 131,9) ccm (1) = 5,52 (5,56; 5,44) % $N_2\,O_3$.

5,52 (5,56; 5,44) % $N_2\,O_3$ = 2,04 (2,05; 2,01) % N, mithin Nitrat-N = 1,58 (1,62; 1,62) % = 6,08 (6,23; 6,23) % $N_2\,O_5$.

0,4294 (0,5497) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 25,39 (32,42) ccm HNO_3 (2) = 0,176460 (0,225319) g $H\,N\,O_3$. Zur Oxydation von 5,54 % $N_2\,O_3$ sind nöthig 0,039423 (0,050467) g $H\,N\,O_3$, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,137037 (0,174852) g $H\,N\,O_3$. Davon kommt nach der Formel auf das Hydroxyd die Hälfte = 0,068518 (0,087426) g $H\,N\,O_3$, die entsprechen 2,28 (2,27) % $H_2\,O$.

Aus diesen Analysenresultaten ergiebt sich die Formel:

$$Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 2 Pb O_2 H_2 + 2 Pb O$$

	gef.			Mittel	ber.
Pb O	85,69	85,63	85,87	85,73	85,86
$N_2 O_5$	6,08	6,23	6,23	6,18	6,94
$N_2 O_3$	5,52	5,56	5,44	5.51	4,89
$H_2 O$ (Hydroxyl-) . .	2,28	2,27	—	2,28	2,31
	99,57	99,69	—	99,70	100,00
N	3,62	3,67	3,63	3,64	3,61

Der etwas zu hoch gefundene $N_2 O_3$-Gehalt ist jedenfalls dadurch zu erklären, dass dem Salze noch etwas Mutterlauge anhaftete, in der, wie gleich gezeigt werden soll, eine Verbindung mit bedeutend höherem Nitritgehalte vorhanden ist.

Wurde nämlich die gelblich gefärbte Mutterlauge auf etwa die Hälfte eingedampft, so wurde sie dem Augenscheine nach allmälig viel gelber und lieferte stark glänzende, citronengelbe Prismen, die zum Theil breiter (tafelförmig) ausgebildet waren (a). Dieselben Krystalle, mehrfach um einen gemeinsamen Mittelpunkt angeordnet, wurden bei nochmaligem Einengen der Mutterlauge des Salzes a) erhalten (aa).

a.

0,6480 (0,6040) g Substanz lieferten 0,7102 (0,6597) g $Pb S O_4$ = 80,64 (80,36) % Pb O.

0,5366 g Substanz. NH_3 neutralisirte 18,6 ccm HNO_3 (2) = 5,37 % N.

0,2290 g Substanz. Verbraucht 111,75 ccm (1) = 10,51 % $N_2 O_3$.

10,51 % $N_2 O_3$ = 3,88 % N, mithin Nitrat-N = 1,49 % = 5,73 % $N_2 O_5$.

0,3770 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 20.58 ccm $H N O_3$ (2) = 0,143031 g $H N O_3$. Zur Oxydation von 10,51 % $N_2 O_3$ sind nöthig 0,065662 g $H N O_3$, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,077369 g $H N O_3$, die entsprechen 2,93 % $H_2 O$.

aa.

0,6285 g Substanz gaben 0.6883 g $PbSO_4$ = 80,58 % Pb O.

Diese Zahlen deuten auf die Formel:

$$Pb N_2 O_6 + 3 Pb N_2 O_4 + 4 Pb O_2 H_2$$

	gef.			ber.
	a.	aa.	Mittel	
Pb O	80,64	80,36	80,58	80,53	81,37
$N_2 O_5$	5,73	—	—	5,73	4,93
$N_2 O_3$	10,51	—	—	10,51	10,41
$H_2 O$ (Hydroxyl-) . .	2,93			2,93	3,29
	99,81	—	—	99,70	100,00
N	5,37	—	—	5,37	5,13

10.

50 g Bleinitrat, 62,5 g Blei (1 $Pb N_2 O_6$: 2 Pb; das zur Bildung des Salzes erforderliche Verhältniss ist [s. weiter unten] **4 $Pb N_2 O_6$: 6—7 Pb**), 2 l Wasser, 6½ Stunden. Die Flüssigkeit wurde bald ziemlich trübe und allmälig hellgelb. Das meiste Blei war schon nach 2 Stunden gelöst. Nach 6½ Stunden langem Kochen war ein Theil noch ungelöst; von diesem wurde abgegossen und die Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt. Unter dem Mikroskope betrachtet, bestand der Anschuss aus rothbraunen Krystallen, deren Form kaum zu erkennen war (anscheinend war sie tafelförmig) und aus weissen Blättchen. Dieses Gemenge wurde mit so viel kochendem Wasser behandelt, dass ein Theil noch ungelöst blieb. Aus der ziemlich farblosen Lösung schossen orangenfarbene, nadelförmige Krystalle an, die einheitlich waren.

0,7325 (1,6743; 1,0365) g Substanz gaben 0,8633 (1,9758; 1,2207) g $PbSO_4$ = 86,71 (86,83; 86,65) % Pb O.

0,8377 (0,7328) g Substanz. NH_3 neutralisirte 19,30 (17,75) ccm HNO_3 (²) = 3,57 (3,56) % N.

0,3588 (0,3491; 0,2872) g Substanz. Verbraucht 123,65 (128,45; 156,07) ccm (²) = 6,02 (5,95; 5,96) % $N_2 O_3$.

5.99 % $N_2 O_3$ = 2,21 % N, mithin Nitrat-N = 1,36 (1,35) % = 5,23 (5,19) % $N_2 O_5$.

0,4885 (0,7485; 1,3612) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 29,93 (44,96; 83,04) ccm HNO_3 (2) = 0,208014 (0,312472; 0,577128) g HNO_3. Zur Oxydation von 5,99 % N_2O_3 sind nöthig 0,048491 (0,07430; 0,135120) g HNO_3, sodass zum Ueberführen des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,159523 (0,238172; 0,442008) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^5/_{11}$, also 0,07251 (0,10826; 0,20091) g HNO_3, die entsprechen 2,12 (2,07; 2,11) % H_2O.

Auf Grund dieser Zahlen ist die Zusammensetzung des Salzes durch folgende Formel auszudrücken:

$2\,PbN_2O_6 + 3\,PbN_2O_4 + 5\,PbO_2H_2 + 6\,PbO$

	gef.			Mittel	ber.
PbO	86,71	86,83	86,65	86,73	86,97
N_2O_5	5,23	5,19	—	5,21	5,27
N_2O_3	6,02	5,95	5,96	5,98	5,57
H_2O (Hydroxyl-) . .	2,12	2,07	2,11	2,10	2,19
	100,08	100,04	—	100,02	100,00
N	3,57	3,56	—	3,57	3,42

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Salzes mit der des folgenden, so ist klar, dass zu seiner Bildung weniger als 7 Pb auf 4 PbN_2O_6 gebraucht wurden.

11.

50 g Bleinitrat, 54,7 g Blei (**$4\,PbN_2O_6 : 7\,Pb$**), $1^1/_2$ l Wasser, $8^1/_2$ Stunden. In den ersten 2 Stunden war die Flüssigkeit dunkelgelb, wurde dann heller und schmutzig, trübte sich nach 3 Stunden, wo sich bereits die grösste Menge des Bleis gelöst hatte, und hellte sich hernach immer mehr auf, sodass sie schliesslich hellgelb war. Das Filtrat wurde beim Abkühlen schnell sehr trübe. Nach 2stündigem Stehen begann die Abscheidung kleiner, schwach glänzender, orangefarbener, tafelförmiger Krystalle, die einen bedeutend rötheren Farbenton als die unter 9) beschriebenen hatten und in Wasser sehr schwer löslich waren.

1,5455 (1,2940; 1,0940) g Substanz gaben 1,8252 (1,5300; 1,2947) g $PbSO_4$ = 86,89 (86,99; 87,07) % PbO.

1,2603 (1,0097) g Substanz. NH_3 neutralisirte 28,22 (23,07) ccm HNO_3 (2) = 3,47 (3,54) % N.

0,3288 (0,3562; 0,3493; 0,3973) g Substanz. Verbraucht 129,75 (122,95; 122,1; 105,01) ccm (1) = 6,30 (6,14; 6,31; 6,44) % N_2O_3.

6,30 % N_2O_3 = 2,33 % N, mithin Nitrat-N = 1,14 (1,21) % = 4,39 (4,66) % N_2O_5.

0,5469 (0,5600) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 34,03 (34,9) ccm HNO_3 (2) = 0,236509 (0,242555) g HNO_3. Zur Oxydation von 6,22 % N_2O_3 sind nöthig 0,056373 (0,057723) g HNO_3, sodass zur Umwandlung von Hydroxyd und Oxyd in Nitrat verbraucht wurden 0,180136 (0,184832) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^3/_7$, also 0,077201 (0,079214) g HNO_3, die entsprechen 2,02 (2,02) % H_2O.

Nach diesen Analysenresultaten lässt sich die Formel aufstellen:

PbN_2O_6 + 2 PbN_2O_4 + 3 PbO_2H_2 + 4 PbO + H_2O

			gef.		Mittel	ber.
PbO	86,89	86,99	87,07	—	86,98	87,03
N_2O_5	4,66	4,39	—	—	4,53	4,22
N_2O_3	6,30	6,31	6,14	6,44	6,30	5,94
H_2O (Hydroxyl-)	2,02	2,02	—	—	2,02	2,11
H_2O (Krystall-)	—	—	—	—	—	0,70
						100,00
N	3,54	3,47	—	—	3,51	3,29

Wurde die schwach gelb gefärbte Mutterlauge dieses Salzes auf etwa den dritten Theil eingedampft, so färbte sie sich stärker gelb und liess beim Abkühlen neben c. 1 cm lang ausgebildeten, glasglänzenden, goldgelben, prismatischen Krystallen (a) eine geringe Menge gelbgrüner, blumenkohlartiger Bildungen (b) anschiessen, die am Aufsitzpunkte einen gelberen Ton zeigten. Salz b) wurde mit der Pincette von Salz a) getrennt. Dampfte ich die Mutterlauge von diesen Krystallen nochmals, bis

auf etwa 100 ccm, ein, so erhielt ich nur einen gelb gefärbten Anschuss.

a.

0,7373 g Substanz lieferten 0,8190 g $PbSO_4$ = 81,73 % Pb O.

0,7285 (0,6437) g Substanz. NH_3 neutralisirte 23,40 (20,44) ccm HNO_3 (²) = 4,97 (4,92) % N.

0,1847 (0,1913) g Substanz. Verbraucht 136,8 (133,3) ccm (¹) = 10,64 (10,55) % N_2O_3.

10,64 (10,55) % N_2O_3 = 3,93 (3,89) % N, mithin Nitrat-N = 1,04 (1,03) % = 4,00 (3,96) % N_2O_5.

0,3722 (0,7670) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 21,84 (46,13) ccm HNO_3 (²) = 0,151788 (0,320604) g HNO_3. Zur Oxydation von 10,59 % N_2O_3 sind nöthig 0,065320 (0,134605) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,086468 (0,185999) g HNO_3, die entsprechen 3,32 (3,46) % H_2O.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Pb N_2 O_6 + 4\,Pb N_2 O_4 + 5\,Pb O_2 H_2$$

		gef.	Mittel	ber.
Pb O	81,73	—	81,73	81,60
N_2O_5	3,96	4,00	3,98	3,96
N_2O_3	10,55	10,64	10,60	11,14
H_2O (Hydroxyl-)	3.46	3.32	3,39	3.30
	99,70	—	99,70	100,00
N	4.92	4,97	4,95	5.14

Die Procentzahlen, die von dieser Formel gefordert werden, sind fast alle den gefundenen nahezu gleich. Nur an N_2O_3 werden 0,5 % weniger gefunden. Berücksichtigt man dies, so empfiehlt sich mehr die Formel: $2\,Pb N_2 O_6 + 8\,Pb N_2 O_4 + 11\,Pb O_2 H_2$ (ber.: Pb O 82,07; N_2O_5 3,79; N_2O_3 10,67; H_2O 3,47; N 4,92 %).

b.

0,4458 g Substanz lieferten 0,5375 g $PbSO_4$ = 88,71 % Pb O.

0,3345 g Substanz. Verbraucht 81,65 (86,9) ccm (¹) = 9,84 (9,25) % N_2O_3.

Diese beiden Analysenresultate machen es wahrscheinlich, dass dem grünen Salze die Formel zukommt:

$$3\,Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 4\,Pb\,O$$

	gef.		ber.
Pb O	88,71	—	88,76
$N_2\,O_3$	9,84	9,25	9,09
H_2 O (Hydroxyl-)	—	—	2,15
			100,00
N			3,36

Die einfachere Formel $Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + Pb\,O$ würde verlangen: Pb O 87,67; $N_2\,O_3$ 9,97 %, ist also jedenfalls zu verwerfen.

12.

50 g Bleinitrat, 86 g Blei, 2 l Wasser. Nach etwa 1 Stunde wird die Flüssigkeit schmutzig gelb, hellt sich nach $2^1/_2$ Stunden auf und wird nach 32 Stunden dem Anscheine nach wieder etwas gelber. Die Einwirkung wurde am Abend jedes Tages unterbrochen, der Kolben mit einem Korke, der eine mit etwas höchst concentrirter Kalilauge beschickte Sicherheitsröhre trug, verschlossen und so über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde das ausgeschiedene Salz durch Eintauchen des Kolbens in heisses Wasser wieder in seiner Mutterlauge gelöst und die Manipulation fortgesetzt. Ein kleiner Theil des Salzes vom vorhergehenden Tage blieb immer ungelöst. Auf diese Weise erhitzte ich im Ganzen 40 Stunden lang, wobei die Zeit abgerechnet ist, die zum Auflösen des über Nacht ausgeschiedenen Productes verbraucht wurde. Es gelang mir, 70,4 g von den angewendeten 86 g Blei zu lösen, sodass also das zur Bildung des Endsalzes nöthige Verhältniss $Pb\,N_2\,O_6 : Pb = 4 : 9$ ist. Aus der schliesslich erhaltenen Flüssigkeit schossen gelbbräunliche, seidenglänzende, concentrisch angeordnete feine Nadeln an. Die Mutterlauge war farblos.

0,5228 g Substanz lieferten 0,6393 g $Pb\,S\,O_4$ = 89,97 % Pb O.

0,8337 (0,9008) g Substanz. NH_3 neutralisirte 18,31 (19,8) ccm HNO_3 (2) = 3,40 (3,40) % N = 9,21 (9,22) % N_2O_3.

0,2566 (0,2204) g Substanz. Verbraucht 115,9 (134,97) ccm (1) = 9,04 (9,04) % N_2O_3.

0,7458 (0,4937) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 48,52 (31,00) ccm HNO_3 (2) = 0,337214 (0,21545) g HNO_3. Zur Oxydation von 9,04 % N_2O_3 sind nöthig 0,11173 (0,07396) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,225484 (0,14149) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^1/_7$, d. h. 0,032212 (0,02021) g HNO_3, die entsprechen 0,62 (0,58) % H_2O.

Nach diesen Analysenresultaten ergiebt sich die Formel:

$$3\,PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 6\,PbO$$

			gef.		Mittel	ber.
PbO	89,97	—	—	—	89,97	90,05
N_2O_3	9,04	9,04	9,21*)	9,21*)	9,13	9,22
H_2O (Hydroxyl-)	0,58	0,62	—	—	0,60	0,73
	99,59	—	—	—	99,70	100,00
N	3,40	3,40	—	—	3,40	3,40

B. Einwirkung von metallischem Blei auf ein Gemisch der Lösungen von Bleinitrat und Kaliumnitrat.

13.

In der Hoffnung, ein Bleikaliumdoppelsalz zu erhalten, erhitzte ich eine Lösung von 25 g Bleinitrat und 15,3 g Kaliumnitrat in $1^1/_2$ l Wasser mit 31,3 g metallischem Blei. Die Flüssigkeit färbte sich schon in der ersten Stunde stark gelb, wurde aber bereits nach etwa $2^1/_2$ Stunden dem Augenscheine nach heller. Nach $^3/_4$stündigem

*) Durch Reduction gefunden.

Erhitzen wurde mit Ferrosulfatlösung auf Stickoxyd-Entwicklung geprüft; es trat aber keine Braunfärbung der Ferrosalzlösung beim Einleiten der im Kolben entwickelten Gase und Dämpfe ein. Nach etwa 3 Stunden hatte sich das meiste Blei gelöst, vollständig war es indessen noch nicht nach 7 Stunden, wo abfiltrirt wurde, verschwunden. Ungelöst blieben 4 g, sodass bei der Bildung des nachstehenden Salzes die Componenten in dem Verhältnisse $Pb N_2 O_6 : K N O_3 : Pb = 1 : 2 : 1^3/_4$ betheiligt waren. Aus dem sehr hellgelben Filtrate schossen dunkelgelbe, wenig glänzende Tafeln an. Ganz ähnliche Krystalle, die, wie die unter a) mitgetheilten Analysenergebnisse zeigen, auch in ihrer Zusammensetzung mit den eben erwähnten übereinstimmen, wurden bei Verwendung von Natriumnitrat an Stelle von Kaliumnitrat erhalten. Bei Ersatz des Kalium- durch das Bariumsalz entstehen gleichfalls Krystalle, die sich dem äusseren Ansehen nach nicht von den vorhergehenden unterscheiden. Untersucht wurden sie nicht. Die beiden ersten Salze enthielten kein Alkali.

1,0000 (1,7903) g Substanz gaben 1,1494 (2,0595) g $PbSO_4$ = 84,57 (84,64) % Pb O.

1,2082 (1,1731) g Substanz. NH_3 neutralisirte 30,92 (29,67) ccm HNO_3 (1) = 3,40 (3,36) % N.

0,6022 (0,6260) g Substanz. Verbraucht 140,2 (133,9) ccm (2) = 3,12 (3,15) % N_2O_3.

3,15 (3,12) % N_2O_3 = 1,16 (1,15) % N, mithin Nitrat-N = 2,24 (2,21) % = 8,62 (8,50) % N_2O_5.

0,4096 (0,3083) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 26,48 (19,85) ccm HNO_3 (1) = 0,157953 (0,118366) g HNO_3. Zur Oxydation von 3,12 % N_2O_3 sind nöthig 0,021178 (0,01594) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,136775 (0,102426) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^2/_3$, d. h. 0,091183 (0,068284) g HNO_3, die entsprechen 3,18 (3,16) % H_2O.

a.

0,8512 (1,2216) g Substanz lieferten 0,9799 (1,4120) g $PbSO_4$ = 84,70 (85,04) % Pb O.

0,6290 g Substanz. Verbraucht 125,85 ccm (3) = 3,33 % N_2O_3.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$2\,PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 4\,PbO_2H_2 + 2\,PbO$

			gef. Mittel		a	ber.
PbO	84,57	84,64	84,61	84,70	85,04	84,63
N_2O_5	8,62	8,50	8,56	—	—	9,12
N_2O_3	3,12	3,15	3,14	3,33	—	3,21
H_2O (Hydroxyl-)	3,18	3,16	3,17	—	—	3,04
	99,98	99,94	99,97	—	—	100,00
N	3,40	3,36	3,38	—	—	3,55

C. Einwirkung von Bleioxyd auf einige der unter A beschriebenen Salze.

Bei den Darstellungsmethoden dieser Klasse wurde nicht eine Lösung benutzt, die aus bestimmten Salzen der Reihe A herzustellen gewesen wäre, sondern die Flüssigkeit, die durch Erhitzen von Bleinitratlösung mit metallischem Blei in bestimmten Verhältnissen entsteht.

14.

Die Lösung von 25 g Bleinitrat in 1/2 l Wasser wurde bis zur vollständigen Auflösung von 19,5 g Blei (vgl. 8) 4 Stunden lang gekocht und dann nach Zusatz von 16,84 g Bleioxyd weitere 6 Stunden im Sieden erhalten. In dieser Zeit verschwanden etwa 5 g Bleioxyd. Doch will ich hier keine genauen Verhältnisse geben, da das rückständige Bleioxyd allem Anscheine nach nicht rein war (vielleicht etwas schwer lösliches Salz beigemengt enthielt), und deshalb seine Wägung falsch sein kann. Aus dem Filtrate schossen gelb-orangefarbene Krystalle an. Die Mutterlauge war schwach gelb gefärbt.

0,9122 (0,8062) g Substanz lieferten 1,0599 (0,9364) g $PbSO_4$ = 85,49 (85,46) % PbO.

0,8218 (0,9428) g Substanz. NH_3 neutralisirte 21,85 (24,46) ccm HNO_3 (1) = 3,53 (3,45) % N.

0,3699 (0,3745) g Substanz. Verbraucht 137 (134,9) ccm (4) = 5,09 (5,10) % N_2O_3.

5,10 % N_2O_3 = 1,88 % N, mithin Nitrat-N = 1,65 (1,57) % = 6,35 (6,04) % N_2O_5.

0,3109 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 21,62 ccm HNO_3 (1) = 0,12892 g. Zur Oxydation von 5,10 % N_2O_3 sind nöthig 0,026276 g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,102644 g HNO_3. Davon kommt nach der Formel die Hälfte auf das Hydroxyd, d. h. 0,051322 g HNO_3, die entsprechen 2,36 % H_2O.

Diese Analysenergebnisse stimmen ziemlich genau mit den unter 9) gefundenen überein. Dem Salze kommt also die Formel zu:

$$Pb(NO_3)_2 + Pb(NO_2)_2 + 2\,Pb(OH)_2 + 2\,PbO$$

		gef.	Mittel	ber.
PbO	85,49	85,46	85,48	85,86
N_2O_5	6,35	6,04	6,20	6,94
N_2O_3	5,09	5,10	5,10	4,89
H_2O (Hydroxyl-)	2,36	—	2,36	2,31
	100,21	—	100,00	100,00
N	3,53	3,45	3,49	3,61

15.

Eine Lösung von 25 g Bleinitrat in ½ l Wasser wurde mit 23,4 g metallischem Blei bis zu dessen vollständigem Verschwinden 7½ Stunden im Sieden erhalten (vgl. 9), dann noch mit ¼ l ausgekochtem Wasser und mit 16,84 g Bleioxyd versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln noch 4 Stunden gekocht. Es scheint sich dabei ein schwer- oder unlösliches Salz zu bilden, denn der gelbröthliche Rückstand wog etwa 20 g. Aus dem gelben Filtrate schossen röthlichgelbe Krystalle an. Die Ausbeute war gering. Die Mutterlauge hatte eine gelbe Farbe.

1.0378 (0,9405) g Substanz gaben 1,2246 (1,1106) g $PbSO_4$ = 86,82 (86,88) % Pb O.

1,4184 (1,1907) g Substanz. NH_3 neutralisirte 34,38 (29,56) ccm HNO_3 (1) = 3,22 (3,30) % N.

0,3286 (0.3290) g Substanz. Verbraucht 136 (134,85) ccm (3) = 5,90 (5,95) % N_2O_3.

5,90 (5,95) % N_2O_3 = 2,18 (2,20) % N, mithin Nitrat-N = 1,04 (1,10) % = 4,00 (4,23) % N_2O_5.

0,3273 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 24,04 ccm HNO_3 (1) = 0,14335 g HNO_3. Zur Oxydation von 5,93 % N_2O_3 sind nöthig 0,032164 g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,111186 g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^3/_7$, d. h. 0.047651 g HNO_3, die entsprechen 2,08 % H_2O.

Diese Procentzahlen stimmen gut mit denen überein, die unter 10 aufgeführt sind. Die Formel für das Salz ist also:

$Pb N_2O_6 + 2 Pb N_2O_4 = 3 Pb O_2 H_2 + 4 Pb O + H_2O$.

		gef.	Mittel	ber.
Pb O	86.82	86,88	86,85	87,03
N_2O_5	4,23	4,00	4,12	4,22
N_2O_3	5,90	5,95	5,93	5,94
H_2O (Hydroxyl-)	2,08	—	2,08	2,11
H_2O (Krystall-)	—		—	0,70
				100,00
N	3,22	3,30	3,26	3,29

D. Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitratlösung.

Die Einwirkung erfolgte in der Siedhitze. Im übrigen sei auf den allgemeinen Theil verwiesen.

16.

50 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser, 100 ccm Kaliumnitritlösung (**$1 Pb N_2O_6 : 1 K N O_2$**). Beim Zusatze der Kaliumnitrit- zu der Bleinitratlösung entstand unter gleichzeitiger

Gelbfärbung der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag, der aber schon nach kurzem Kochen verschwand. Es fand, wie bei allen unter dieser Abtheilung angeführten Darstellungsmethoden, reichliche Stickoxydentwicklung statt, wodurch die gelbliche Flüssigkeit einen Stich ins Grünliche annahm oder Rothweinfarbe erhielt. Wurde die Flüssigkeit auf etwa 100 ccm eingedampft, so schieden sich aus ihr beim Abkühlen fast vollständig weisse Krystalle ab, die kein Kalium und keine salpetrige Säure enthielten.

0,8219 g Substanz lieferten 0,8726 g $PbSO_4$ = 78,11 % Pb O.

0,3200 (0,5952) g Substanz. NH_3 neutralisirte 11,72 (21,67) ccm HNO_3 (1) = 4,87 (4,84) % N
= 18,72 (18,61) % N_2O_5.

0,3392 g Substanz. Verbraucht 13,83 ccm HNO_3 (1), die entsprechen 3,47 % H_2O.

Das Salz ist demnach, wie schon das Ansehen vermuthen liess:

$$Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2.$$

	gef.		ber.
Pb O	78,11	—	77,95
N_2O_5	18,61	18,72	18,90
H_2O (Hydroxyl-) .	3,47	—	3,15
	100,19	—	100,00
N	4,87	4,84	4,91

17.

56,25 g Bleinitrat in ½ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ($3Pb(NO_3)_2 : 4KNO_2$). Der auch hier zuerst eintretende Niederschlag verschwand nach einigem Kochen bis auf eine geringe Trübung. Die Lösung wurde auf ½ l eingedampft. Es schied sich eine kleine Menge perlmutterglänzender Täfelchen von hellgelber Farbe ab, die einen Stich ins Grünliche hatte. Die Verbindung war schwerer löslich als das vorige Salz und gab keine Kaliumreaktion.

0,7030 g Substanz lieferten 0,7408 g $PbSO_4$ = 77,53 % PbO.

0,3100 g Substanz. Verbraucht 128,15 ccm (3) = 6,64 % N_2O_3.

Dem Salze kommt demnach die Formel zu:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O.$$

	gef.	ber.
PbO . . .	77,53	77,68
N_2O_3 . . .	6,64	6,63

18.

50 g Bleinitrat in ½ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung (**$2PbN_2O_6 : 3KNO_2$**). Von dem Niederschlage gilt dasselbe wie vorher. Wurde die Lösung auf ½ l eingedampft, so begann sie sofort zu krystallisiren und lieferte hellgelbe, perlmutterglänzende, sammetartig anzufühlende Blättchen. Dieselben physikalischen Eigenschaften besassen auch die beiden folgenden Salze, die, wie diese Verbindung und die beiden vorhergehenden Producte, kein Kalium enthielten.

0,2882 (0,2482) g Substanz gaben 0,3044 (0,2620) g $PbSO_4$ = 77,71 (77,67) % PbO.

0,3640 (0,8358) g Substanz. NH_3 neutralisirte 13,40 (30,86) ccm HNO_3 (1) = 4,89 (4,90) % N.

0,2905 (0,2944) g Substanz. Verbraucht 137,15 (138,3) ccm (3) = 6,62 (6,48) % N_2O_3.

6,55 % N_2O_3 = 2,42 % N, mithin Nitrat-N = 2,47 (2,48) % = 9,50 (9,54) % N_2O_5.

0,1448 (0,1323) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 8,23 (7,21) ccm HNO_3 (1) = 0,049076 (0,042994) g HNO_3. Zur Oxydation von 6,55 % N_2O_3 sind nöthig 0,015717 (0,014361) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,033359 (0,028633) g HNO_3, die entsprechen 3,29 (3,09) % H_2O.

Die Uebereinstimmung der hier gefundenen Procentzahlen mit denen unter 17) ist unverkennbar, sodass auch das Salz 18) die Formel besitzt:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O.$$

		gef.	Mittel	ber.
Pb O	77,71	77,67	77,69	77,68
$N_2 O_5$	9,50	9,54	9,52	9,42
$N_2 O_3$	6,62	6,48	6,55	6,63
$H_2 O$ (Hydroxyl-)	3,29	3,09	3,19	3,14
$H_2 O$ (Krystall-) .	—	—	—	3,13
				100,00
N	4,89	4,90	4,90	4,89

19.

37,5 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung (**1 Pb $N_2 O_6$: 2 K N O_2**). Der Niederschlag verschwand langsamer als unter 16)—18), aber immerhin doch noch so schnell, dass nach 40 Minuten langem Kochen nur noch eine schwache Trübung zurückgeblieben war. Die Flüssigkeit wurde auf $^1/_2$ l eingedampft.

0,4646 g Substanz gaben 0,4907 g Pb S O_4 = 77,71 % Pb O.

0,5924 (0,8000) g Substanz. N H_3 neutralisirte 22,0 (29,43) ccm H N O_3 (1) = 4,93 (4,89) % N.

0,2530 (0,2922) g Substanz. Verbraucht 152,85 (131,15) ccm (3) = 6,82 (6,88) % $N_2 O_3$.

6,88 (6,82) % $N_2 O_3$ = 2,54 (2,52) % N, mithin Nitrat-N = 2,39 (2,37) % = 9,20 (9,12) % $N_2 O_5$.

0,2774 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 15,40 ccm H N O_3 (1) = 0,09183 g H N O_3. Zur Oxydation von 6,85 % $N_2 O_3$ sind nöthig 0,03149 g H N O_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,06034 g H N O_3, entsprechend 3,11 % $H_2 O$.

Dem Salze kommt also wie den beiden vorigen die Formel zu:

Pb $N_2 O_6$ + Pb $N_2 O_4$ + 2 Pb O_2 H_2 + 2 $H_2 O$.

		gef.	Mittel	ber.
Pb O	77,71	–	77,71	77,68
$N_2 O_5$	9,20	9,12	9,16	9,42
$N_2 O_3$	6,82	6,88	6,85	6,63
$H_2 O$ (Hydroxyl-) .	3,11	—	3,11	3,14
$H_2 O$ (Krystall-) . .	—	—	—	3,13
				100,00
N	4,93	4,89	4,91	4,89

20.

25 g Bleinitrat in ½ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung **(1 Pb N_2O_6 : 3 K NO_2)**. Der Niederschlag verminderte sich ziemlich stark bei ¾ stündigem Kochen und bei dem Eindampfen auf ½ l, verschwand aber nicht völlig.

0,4397 g Substanz gaben 0,4711 g Pb SO_4 = 78,83 % Pb O.

0,5970 (0,4824) g Substanz. NH_3 neutralisirte 22,40 (18,13) ccm HNO_3 (1) = 4,98 (4,99) % N.

0,2589 (0,2748) g Substanz. Verbraucht 131,7 (125,95) ccm (3) = 7,74 (7,62) % N_2O_3.

7,74 % N_2O_3 = 2,86 % N, mithin Nitrat-N = 2,12 (2,13) % = 8,16 (8,20) % N_2O_5.

0,1917 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 11,32 ccm HNO_3 (1) = 0,067501 g HNO_3. Zur Oxydation von 7,74 % N_2O_3 sind nöthig 0,024589 g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,042912 g HNO_3, die entsprechen 3,20 % H_2O.

Diesen Werthen entspricht die Formel:

3 Pb N_2O_6 + 4 Pb N_2O_4 + 7 Pb O_2H_2 + 5 H_2O.

		gef.	Mittel	ber.
Pb O	78,83	—	78,83	78,70
N_2O_5	8,16	8,20	8,18	8,18
N_2O_3	7,74	7,62	7,68	7,67
H_2O (Hydroxyl-)	3,20	—	3,20	3,18
H_2O (Krystall-)	—	—	—	2,27
				100,00
N	4,98	4,99	4,99	4,96

E.

Einwirkung von Kaliumnitrit auf einige Salze der Reihe A.

Auch bei Zusatz von Kaliumnitritlösung zu den Lösungen der Salze der Reihe A (oder vielmehr zu der Flüssigkeit, die durch Kochen von Bleinitratlösung mit metallischem Blei entstand; vgl. S. 30) bildete sich ein Niederschlag, der

theils weiss, theils gelb gefärbt war, und der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht löste. In einigen Fällen wurde er analysirt.

21.

25 g Bleinitrat, 15,6 g Blei, ½ l Wasser, 6 Stunden; 50 ccm Kaliumnitritlösung (**$Pb N_2 O_6 : K N O_2 : Pb = 1 : 1 : 1$**). Beim Zusatze der Kaliumnitritlösung bildete sich ein Niederschlag, der bei ½ stündigem Kochen nicht verschwand, aber so gering war, dass er nicht untersucht werden konnte. Aus dem gelben Filtrate begannen gleich im Anfange des Erkaltens pomeranzengelbe, stark glänzende Blättchen anzuschiessen, deren Menge nach 12 Stunden eine grosse geworden war. Die Mutterlauge zeigte noch eine schwach gelbe Färbung.

0,4026 (0,6705; 0,2898) g Substanz gaben 0,4385 (0,7328; 0,3157) g $Pb S O_4$ = 80,14 (80,41; 80,15) % Pb O.

0,7580 (1,2692) g Substanz. $N H_3$ neutralisirte 25,80 (43,47) ccm $H N O_3$ [1] = 4,52 (4,55) % N.

0,2863 (0,2422) g Substanz. Verbraucht 113,3 (132,7) ccm [3] = 8,13 (8,21) % $N_2 O_3$.

8,13 (8,21) % $N_2 O_3$ = 3,00 (3,03) % N, mithin Nitrat-N = 1,52 (1,52) % = 5,85 (5,85) % $N_2 O_5$.

0,2857 (0,3408) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 17,56 (20,61) ccm $H N O_3$ [1] = 0,10471 (0,122897) g $H NO_3$. Zur Oxydation von 8,17 % $N_2 O_3$ sind nöthig 0,038682 (0,046142) g $H N O_3$, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,066028 (0,076755) g $H N O_3$, die entsprechen 3,30 (3,22) % $H_2 O$.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel:

$3 Pb N_2 O_6 + 6 Pb N_2 O_4 + 11 Pb O_2 H_2 + 6 H_2 O$.

	gef.			Mittel	ber.
Pb O	80,14	80,41	80,15	80,23	80,40
$N_2 O_5$	5,85	5,85	—	5,85	5,85
$N_2 O_3$	8,21	8,13	—	8,17	8,23
$H_2 O$ (Hydroxyl-) . .	3,30	3,22		3,26	3,57
$H_2 O$ (Krystall-) . . .	—	—	—	—	1,95
					100,00
N	4,52	4,55	—	4,54	4,56

Die einfachere Formel $PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2$ verlangt u. a. für PbO 82,44 %, für N_2O_3 8,04 %, ist demnach zu verwerfen.

22.

In diesem und dem folgenden Abschnitte mögen zwei Salze Erwähnung finden, die ich aus der Verbindung $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O$ durch Behandeln mit nur annähernd bestimmten Mengen Kaliumnitrit erhielt.

25 g Bleinitrat, 15,6 g Blei, 1/2 l Wasser, 5 Stunden. Zu der Lösung wurde 1/2 l ausgekochte siedende Lösung von so viel Kaliumnitrit gesetzt, dass ungefähr **$PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 1 : 2 : 1$.** Der entstandene Niederschlag erschien weisslichgelb, war aber in Wirklichkeit wohl von Anfang an rein weiss und erhielt seine Färbung nur durch die Suspensation in der gelben Flüssigkeit. Um ihn zu lösen zu versuchen, wurde das Flüssigkeitsgemisch sammt dem unlöslichen Theile in 1/2 l ausgekochtes siedendes Wasser gegossen und damit aufgekocht. Da auch hierdurch keine klare Lösung erzielt werden konnte, liess ich den Niederschlag sich absetzen und filtrirte dann. Der Rückstand war nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser weiss. Aus dem Filtrate schossen gelbe Prismen an, die sich meist der Länge und Breite nach übereinander schichteten und so centimeterlang ausgebildete Krystallanhäufungen ergaben. Die Mutterlauge hatte nur noch einen schwach gelben Schimmer.

0,8118 (1,1972) g Substanz lieferten 0,8830 (1,3030) g $PbSO_4$ = 80,03 (80,08) % PbO.

0,7675 g Substanz. NH_3 neutralisirte 29,01 ccm HNO_3 (1) = 5,02 % N.

0,1931 (0,2158; 0,1940) g Substanz. Verbraucht 135,4 (120,75; 134,6) ccm (3) = 10,09 (10,12; 10,10) % N_2O_3.

10,10 % N_2O_3 = 3,73 % N, mithin Nitrat-N = 1,31 % = 5,04 % N_2O_5.

0,2990 (0,4192) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 19,14 (27,17) ccm HNO_3 (1) = 0,114132 (0,162015) g

HNO_3. Zur Oxydation von 10,10 % N_2O_3 sind nöthig 0,050045 (0,070164) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,064087 (0,091851) g HNO_3, die entsprechen 3,06 (3,13) % H_2O.

Nach diesen Procentzahlen lässt sich für das Salz die Formel aufstellen:

$$PbN_2O_6 + 3\,PbN_2O_4 + 4\,PbO_2H_2 + 2\,H_2O$$

	gef.			Mittel	ber.
PbO	80,03	80,08	—	80,06	80,05
N_2O_5	5,04		—	5,04	4,85
N_2O_3	10,09	10,12	10,10	10,10	10,25
H_2O (Hydroxyl-) . .	3,06	3,13	—	3,10	3,23
H_2O (Krystall-) . .	—	—	—	—	1,62
					100,00
N	5,02	—	—	5,02	5,04

23.

25 g Bleinitrat, 15,6 g Blei, ½ l Wasser, so viel Kaliumnitrit in ½ l Wasser, dass ungefähr das Verhältniss $PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 1 : 3 : 1$ herrschte. Mit dem entstehenden weissen Niederschlage wurde die Flüssigkeit noch ½ Stunde gekocht und dann abfiltrirt. Ich erhielt glänzende, gelbe, prismatische Krystalle, die zum Theil breiter ausgebildet waren. Auf der Oberfläche des Filtrats hatten sich einzelne gelb-grünliche, undeutliche Krystalle abgeschieden, die unter dem Mikroskope auch aus Prismen zu bestehen schienen. Sie wurden soviel als möglich abgeschöpft, konnten aber ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Die Mutterlauge war schwach gelbgrünlich, gab aber bei weiterer Concentration keine Krystalle von dieser, sondern von rein gelber Farbe.

0,7764 (0,4246; 0,6677) g Substanz lieferten 0,8492 (0,4640; 0,7294) g $PbSO_4$ = 80,47 (80,40; 80,37) % PbO.

0,6144 (0,7567) g Substanz. NH_3 neutralisirte 22,27 (27,33) ccm HNO_3 (1) = 4,84 (4,83) % N.

0,1720 (0,1712; 0,1921) g Substanz. Verbraucht 142,2 (142,35; 120,75) ccm (3) = 10,79 (10,82; 11,37) % N_2O_3.

10,79 (10,82) % N_2O_3 = 3,98 (4,00) % N, mithin Nitrat-N = 0,85 (0,84) % = 3,27 (3,23) % N_2O_5.

0,3057 (0,3493) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 20,41 (23,07) ccm HNO_3 (1) = 0,12246 (0,13842) g HNO_3. Zur Oxydation von 10,80 % N_2O_3 sind nöthig 0,05471 (0,06252) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,06775 (0,07590) g HNO_3, die entsprechen 3,17 (3,10) % H_2O.

Nach diesen Analysenergebnissen lässt sich für das Salz die Formel aufstellen:

$$PbN_2O_6 + 5\,PbN_2O_4 + 6\,PbO_2H_2 + 4\,H_2O$$

		gef.			ber.
				Mittel	
PbO	80.47	80,40	80,37	80,41	80,00
N_2O_5	3,27	3,23	–	3,25	3,23
N_2O_3	10,82	10,79	11,37	10,99	11,38
H_2O (Hydroxyl-)	3,10	3,17		3,14	3,23
H_2O (Krystall-)	—	—	—	—	2,16
					100,00
N	4,83	4,84		4,84	5,04

Gegen diese Formel sprechen allerdings der bei drei Bestimmungen ziemlich constant gegen 0,4 % höher gefundene PbO-Gehalt, der um 0,2 % niedriger gefundene N-Gehalt und der bei zwei Bestimmungen um etwa 0,6 % niedriger gefundene N_2O_3-Gehalt; für die Formel die genügende Uebereinstimmung im Hydroxyl-Wassergehalte. Diese ist nicht so gut bei der für die anderen Bestandtheile genauer passenden Formel:

$2\,PbN_2O_6 + 10\,PbN_2O_4 + 13\,PbO_2H_2 + 8\,H_2O$,

die verlangt: PbO 80,44 %, N_2O_5 3,12 %, N_2O_3 10,98 %, Hydroxyl-H_2O 3,38 %, Krystall-H_2O 2,08 %.

Der Einfachheit halber, und weil die Unterschiede in den Werthen der einzelnen Bestandtheile, die beide Formeln bedingen, nicht zu gross sind, wurde die erste als richtig angenommen.

24.

25 g Bleinitrat, 23,4 g Blei, 1/2 l Wasser, 7 1/2 Stunden; 50 ccm Kaliumnitritlösung **($Pb N_2 O_6 : K N O_2 : Pb = 2 : 2 : 3$).** Nach Zusatz der Kaliumnitritlösung wurde die Flüssigkeit noch 1/2 Stunde mit dem niedergefallenen schwer löslichen Theile gekocht und dann abfiltrirt.

Das Filtrat war gelb gefärbt und etwas trübe, trübte sich aber nach kurzem Stehen sehr stark und liess kleine, gelbliche, glänzende Krystalle (a) anschiessen, deren Menge ziemlich klein war. Die Mutterlauge war farblos.

Auf dem Filter blieb ein gelber Rückstand, der mit 1 1/2 l. nach und nach in kleinen Mengen aufgegossenem, kochendem Wasser gewaschen wurde. Das Waschwasser hielt bis zuletzt salpetrige Säure. Das ungelöst bleibende Krystallpulver war zum Theil weiss, zum Theil gelb. Aus ihm liess sich der gelb gefärbte Antheil (b) leicht mechanisch abscheiden.

Aus dem Waschwasser hatten sich am andern Morgen wenige orangefarbene Kryställchen neben einigen gelbgrünlichen abgesetzt. Sie wurden durch Erwärmen des Waschwassers wieder gelöst. Aus der gelben, auf etwa 1/2 l eingedampften Flüssigkeit schieden sich moosgrüne, gelbstichige Kryställchen, die sich zu blumenkohlartigen Gebilden an- und umeinanderlagerten (c^1), ab neben (Pensolchem, gleich zusammengesetztem Krystallpulver (c^2).

a.

0,5252 (0,5715) g Substanz lieferten 0,5970 (0,6513) g $Pb SO_4$ = 83,63 (83,85) % Pb O.

0,8866 (0,8200) g Substanz. $N H_3$ neutralisirte 27,57 (25,69) ccm $H N O_3$ (^{1}) = 4,13 (4,16) % N.

0,2421 (0,2578; 0,2568) g Substanz. Verbraucht 144,15 (134,35; 136,35) ccm (^{1}) = 7,39 (7,44; 7,36) % $N_2 O_3$.

7,39 (7,44) % $N_2 O_3$ = 2,73 (2,75) % N, mithin Nitrat-N = 1,40 (1,41) % = 5,39 (5,43) % $N_2 O_5$.

0,3467 (0,3629) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 23,34 (24,50) ccm $H N O_3$ (^{1}) = 0,139176 (0,146094) g $H N O_3$. Zur Oxydation von 7,40 % $N_2 O_3$ sind nöthig 0,042516 (0,044503) g $H N O_3$, sodass zur Umwandlung

des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,09666 (0,101591) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^4/_7$, d. h. 0,055234 (0,058052) g HNO_3, die entsprechen 2,27 (2,28) % H_2O.

Diesen Analysenergebnissen entspricht die Formel:

$3\,Pb(NO_2)_2O_6 + 6\,Pb(NO_2)_2O_4 + 8\,Pb(OH)_2 + 6\,PbO + 4\,H_2O$

	gef.			Mittel	ber.
PbO	83,65	83,85	—	83,75	83,72
N_2O_5	5,43	5,39	—	5,41	5,30
N_2O_3	7,44	7,39	7,36	7,40	7,45
H_2O (Hydroxyl-) . .	2,27	2,28	—	2,28	2,35
H_2O (Krystall-) . .	—	—	—	—	1,18
					100,00
N	4,13	4,16	—	4,15	4,13

b.

0,1739 g Substanz gaben 0,2106 g $PbSO_4$ = 89,10 % PbO.

0,5748 g Substanz. NH_3 neutralisirte 15,73 ccm HNO_3 (1) = 3,64 % N = 9,85 % N_2O_3.

0,1917 g Substanz. Verbraucht 147,45 ccm (3) = 9,33 % N_2O_3.

Diese Zahlen stimmen annähernd mit denen unter 10 b) überein, sodass auch hier jedenfalls das Salz vorliegt:

$3\,Pb(NO_2)_2O_4 + 3\,Pb(OH)_2 + 4\,PbO$

	gef.		ber.
PbO	89,10	—	88,76
N_2O_3	9,33	9,85*)	9,09
H_2O (Hxdroxyl-)	—	—	2,15
			100,00
N	3,64		3,36

Vielleicht war der Rückstand noch nicht genügend ausgewaschen, sodass der höher gefundene N- und N_2O_3-Gehalt sich durch eine kleine Beimengung des folgenden Salzes erklärt.

*) Durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff gefunden.

c.

0,6760 (0,5600) g Substanz lieferten 0,8206 (0,6782) g $PbSO_4$ = 89,31 (89,11) % Pb O.

1,1672 (1,1273) g Substanz. NH_3 neutralisirte 32,24 (31,4) ccm HNO_3 (1) = 3,67 (3,70) % N = 9,94 (10,02) % N_2O_3.

0,2034 (0,1864) g Substanz. Verbraucht 123,35 (133,55) ccm (4) = 10,27 (10,35) % N_2O_3.

Diese Analysenergebnisse führen zu der Formel:

$PbN_2O_4 + 2\,PbO$

			gef.		Mittel	ber.
Pb O	89,31	89,11	—	—	89,21	89,78
N_2O_3 . . .	10,27	10,35	9,94*)	10,02*)	10,15	10,22
	99,58	99,46	—	—	99,36	100,00
N	3,67	3,70	—	—	3,69	3,77

25.

25 g Bleinitrat, 31,2 g Blei, 1 l Wasser. Nach 10 stündigem Erhitzen blieben etwa noch 3,5 g Blei ungelöst; von diesen wurde, nachdem auf etwa 7/8 l eingedampft worden war, abfiltrirt und mit 50 ccm kochender Kaliumnitritlösung **(PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 4 : 4 : 7)** versetzt. Nach 5 Minuten langem Aufkochen wurde von dem gebildeten und bleibenden Niederschlage abgegossen.

Aus der hellgelben Lösung schoss eine kleine Menge zu Warzen vereinter citronengelber Krystalle (a) an, deren Mutterlauge farblos war.

Der schwerlösliche Rückstand wurde mit 400 ccm kochendem Wasser auf ein Filter gespült, abtropfen gelassen und an der Luft getrocknet (b).

Ein Theil dieser Verbindung wurde mit 1 1/4 l kochendem Wasser, das nach und nach in kleinen Mengen aufgegossen wurde, gewaschen. Die so erhaltene Lösung gab, auf etwa 1/3 l eingedampft, ein grüngelbliches, körniges Krystallpulver (c).

*) Durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff gefunden.

a.

0,5522 (0,5260) g Substanz lieferten 0,6704 (0,6396) g $PbSO_4$ = 89,33 (89,47) % Pb O.

0,7157 (0,4987) g Substanz. NH_3 neutralisirte 20,33 (14,28) ccm HNO_3 (1) = 3,77 (3,80) % N.

0,2123 (0,2073) g Substanz. Verbraucht 132,25 (133,2) ccm (4) = 9,18 (9,33) % N_2O_3.

9,18 (9,33) % N_2O_3 = 3,39 (3,44) % N, mithin Nitrat-N = 0,38 (0,36) % = 1,46 (1,39) % N_2O_5.

Diese Analysenergebnisse weichen von der unter 24 c) und 25 c) gegebenen Formel $Pb(NO_3)_2 + 2\,PbO$ wesentlich nur in der Procentzahl für N_2O_3 ab (9,26 % hier gegen 10,22 % dort). Das Salz enthält also noch etwas Nitrat und besitzt jedenfalls die Zusammensetzung:

$Pb(NO_3)_2 + 9\,Pb(NO_2)_2 + 20\,PbO$

	gef.		Mittel	ber.
PbO	89,33	89,47	89,40	89,40
N_2O_5	1,46	1,39	1,43	1,44
N_2O_3	9,18	9,33	9,26	9,16
	99,97	100,19	100,09	100,00
N	3,77	3,80	3,79	3,76

b.

0,5072 (0,3526) g Substanz gaben 0,6128 (0,4250) g $PbSO_4$ = 88,89 (88,68) % Pb O.

0,7559 (0,6327; 1,0913) g Substanz. NH_3 neutralisirte 18,81 (16,00; 27,78) ccm HNO_3 (1) = 3,31 (3,36; 3,38) % N = 8,95 (9,10; 9,16) % N_2O_3.

0,2193 (0,2129; 0,2182) g Substanz. Verbraucht 134,55 (136,55; 133,9) ccm (4) = 8,94 (9,07; 9,03) % N_2O_3.

0,2051 (0,2272) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 16,65 (18,55) ccm HNO_3 (1) = 0,099284 (0,110614) g HNO_3. Zur Oxydation von 9,01 % N_2O_3 sind nöthig 0,030624 (0,033924) g HNO_3, sodass zur Umwandlung des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0,06866 (0,07669) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^3/_7$, d. h. 0,02943 (0,032867) g HNO_3, die entsprechen 2,05 (2,07) % H_2O.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut zu denen unter 24 b), passen aber noch besser als diese auf die dort gegebene Formel:

3 Pb N_2O_4 + 3 Pb O_2H_2 + 4 Pb O

			gef.		Mittel	ber.
Pb O	88,89	88,68	—	—	88,79	88,76
N_2O_3	8,94	9,07	9,03	8,95*) 9,10*) 9,16*)	9,04	9,09
H_2O (Hydroxyl-)	2,05	2,07	—	—	2,06	2,15
	99,88	99,82	—	—	99,89	100,00
N	3,31	3,36	3,38	—	3,35	3,36

c.

0,6536 g Substanz = 0,7929 g $PbSO_4$ = 89,26 % Pb O.

0,6021 (0,9085) g Substanz. NH_3 neutralisirte 17,73 (26,16) ccm HNO_3 (1) = 3,91 (3,83) % N = 10,60 (10,36) % N_2O_3.

0,1856 (0,1866) g Substanz. Verbraucht 133,65 (132,85) ccm (1) = 10,39 (10,40) % N_2O_3.

Den gefundenen Werthen nach ist also dieses Salz identisch mit 24 c), d. h. ihm kommt die Formel zu:

Pb N_2O_4 + 2 Pb O

			gef.		Mittel	ber.
Pb O	89,26	—	—	—	89,26	89,78
N_2O_3 . . .	10,39	10,40	10,60*)	10,36*)	10,44	10,22
	99,65	—	—	—	99,70	100,00
N	3,91	3,83	—	—	3,87	3,77

*) Durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff gefunden.

IV. Versuch einer Sichtung der Verbindungen, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen.

Ehe ich mich an den Versuch mache, das Material, das durch die Untersuchungen von Proust, Berzelius, Chevreul, Péligot, Bromeis und von Lorenz, sowie durch meine eigenen Arbeiten, deren Ergebnisse im vorhergehenden Theile niedergelegt sind, zusammen getragen worden ist, zu sichten, dürfte es bei seiner Reichhaltigkeit vortheilhaft sein, einen kurzen Ueberblick darüber zu geben.

Als erstes Product bei der Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösung erhält man das basische Nitrat $\mathbf{Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2}$, wie zuerst v. Lorenz gezeigt hat. Er behandelte die wässrige Lösung von 1 Mol. Bleinitrat (50 g $Pb\,N_2\,O_6$ in 1 l Wasser) mit 1 At. metallischem Blei 40 Minuten bei 60—70° oder 30 Minuten in der Siedhitze. Ich erhielt es aus 1 Pb : 7 $Pb\,N_2\,O_6$ (1 l*) oder 1 Pb : 4 $Pb\,N_2\,O_6$ ($1^1/_2$ oder $^3/_4$ l) oder auch aus 1 $K\,N\,O_2$: 1 $Pb\,N_2\,O_6$ (850 ccm**). Auf letztere Art ist weder dieses Salz noch sind die folgenden, durch Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitrat- oder Bleinitratnitritlösung entstehenden Verbindungen vor mir dargestellt worden. Dauerte die Einwirkung von 1 At. Blei auf

*) Die Anzahl l bedeutet die zur Lösung von 50 g Bleinitrat benutzte Menge Wasser.

**) Anzahl ccm Wasser, die zur Lösung von Kaliumnitrit und der, 150 ccm des letzteren entsprechenden Menge Bleinitrat verwendet wurde.

1 Mol. Bleinitrat bei 60—70° oder 100° etwa 2½ Stunde, so erhielt v. Lorenz das Salz **2 Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 3 Pb O_2 H_2 − ⅔ H_2 O** *). Es ist entschieden identisch mit der von mir aus ½ Pb : 1 Pb N_2 O_6 (1½ l; 65—70°) dargestellten Verbindung. Diese hatte nur einen etwas höheren Krystallwassergehalt (2 Mol.), der aber, wie ich später an einem Beispiele zeigen werde, einfach dadurch zu erklären ist, dass ich lufttrockene, v. Lorenz dagegen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknete Präparate analysirte. Durch allmälige Erhöhung der Menge des auf die Bleinitratlösung wirkenden Bleis konnte ich bisher nicht beschriebene Salze erhalten, in denen das in der Verbindung 2 Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 3 Pb O_2 H_2 vorhandene Verhältniss des Nitrats zum Nitrit 12 Pb N_2 O_6 : 6 Pb N_2 O_4 auf 10 : 6 und 9 : 6 sank. Das erste dieser Salze, **5 Pb N_2 O_6 + 3 Pb N_2 O_4 + 8 Pb O_2 H_2 + 6 H_2 O**, entsteht aus ⅝ Pb und 1 Pb N_2 O_6 (1½ l), das zweite, **3 Pb N_2 O_6 + 2 Pb N_2 O_4 + 5 Pb O_2 H_2 + 4 H_2 O**, aus ¾ Pb und 1 Pb N_2 O_6 (1½ l). Lässt man die Einwirkung von 1 Pb auf 1 Pb N_2 O_6 so lange dauern, bis alles Blei aufgelöst ist, so erhält man (Lorenz 1 l; ich 1½ l) das Salz **Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 2 Pb O_2 H_2 + ⅓ (oder 2) H_2 O**. Abgesehen vom Krystallwassergehalte wurde diese Formel dem gelben Salze zuertheilt, das Proust zuerst darstellte, und das alle andern Forscher, die über den vorliegenden Gegenstand arbeiteten, bekommen haben. Nun scheint aber diese Verbindung ohne Krystallwasser — und nur bei der Annahme einer solchen stimmen die Analysenergebnisse der Forscher bis auf Bromeis einschliesslich mit den von der Formel geforderten Werthen hinreichend genau überein — gar nicht zu bestehen. Wenigstens erhielt weder v. Lorenz noch ich bei den wiederholten und verschiedensten Darstellungen ein wasserfreies Salz. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass der von den älteren Forschern beschriebenen Verbindung ein etwas höherer Pb O- und N_2 O_3-Gehalt zukommt, als er der Formel

*) Hier und im folgenden wurden Bruchtheile von Molecülen und Atomen lediglich der Uebersichtlichkeit wegen geschrieben.

$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + {}^4/_3$ (oder 2) $H_2\,O$ entspricht. Die Forderung von Bromeis, bei der Darstellung des Salzes die Temperatur möglichst niedrig zu halten, da sonst in Folge Zersetzung und Bildung basischerer Verbindungen ein unreines Produkt entstehe, ist unberechtigt, denn, wie im experimentellen Theile gezeigt wurde, wird das Salz auch aus siedender Bleinitratlösung erhalten. Ebenso braucht man zu seiner Darstellung nicht, wie Lorenz verlangt, auf 1 Pb genau 1 $Pb\,N_2\,O_6$ anzuwenden, denn ich bekam es auch aus $^7/_8$ Pb und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ ($1^1/_2$ l). Ferner gelang mir seine Darstellung durch Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitratlösung in der Siedhitze, und zwar bildete es sich sowohl aus $^4/_3\,K\,N\,O_2$ und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ als auch aus $^3/_2\,K\,N\,O_2$ und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ und aus 2 $K\,N\,O_2$ und 1 $Pb\,N_2\,O_6$. Der um $^2/_3$ Mol. niedrigere Krystallwassergehalt, den N. v. Lorenz dem Salze zuschreibt, erklärt sich, wie bereits angedeutet wurde, daraus, dass er Verbindungen analysirte, die über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknet waren. Liess ich 0,3441 g des nach meiner Formel zusammengesetzten Präparates 6 Tage über Chlorcalcium liegen, so nahm das Gewicht um 0,0036 g, d. h. um 1,05 % ab. Rechnet man unter Berücksichtigung dieser Zahl die von mir für PbO und $N_2\,O_3$ gefundenen Mittelwerthe auf das nach der Lorenzschen Formel zusammengesetzte Salz um, so erhält man 78,52 % PbO und 6,70 % $N_2\,O_3$, die mit den von Lorenz gefundenen Mittelwerthen (78,69 und 6,81 %) ziemlich gut übereinstimmen.

Verwandte v. Lorenz etwas mehr Blei (34 g statt 31,3) als zur Bildung des eben besprochenen Salzes nöthig war, etwa $^{11}/_{10}$ Pb auf 1 $Pb\,N_2\,O_6$ (1 l), so erhielt er (7 Stunden bei 60—70°, 100°) $\mathbf{6\,Pb\,N_2\,O_6 + 7\,Pb\,N_2\,O_4 = 13\,Pb\,O_2\,H_2 + 8\,H_2\,O}$. Die nächstfolgende bekannte Verbindung, $\mathbf{3\,Pb\,N_2\,O_6 + 4\,Pb\,N_2\,O_4 + 7\,Pb\,O_2\,H_2 + 5\,H_2\,O}$, stellte ich aus 3 $K\,N\,O_2$ und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ (1300 ccm) dar. Das Salz $\mathbf{3\,Pb\,N_2\,O_6 + 5\,Pb\,N_2\,O_4 + 8\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,H_2\,O}$, das Lorenz aus $1^1/_4$ Pb und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ (1 l) bekommen hat, ist seiner Ansicht nach identisch mit dem von Bromeis als $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$ aufgefassten

Salze. $Pb N_2 O_6 + 2 Pb N_2 O_4 - 3 Pb O_2 H_2 + {}^2/_3 H_2 O$ erhielt v. Lorenz aus $1^1/_3$ Pb und 1 $Pb N_2 O_6$, während ich es bei meinen Arbeiten wasserfrei aus der Mutterlauge des Gemenges bekam, das sich aus $1^1/_4$ Pb und 1 $Pb N_2 O_6$ ($1^3/_4$ l) bildete. Eine Verbindung, die im Molecül $^2/_3$ $Pb O_2 H_2$ mehr enthielt, $3 Pb N_2 O_6 + 6 Pb N_2 O_4 + 11 Pb O_2 H_2 + 6 H_2 O$, entstand bei der Einwirkung von 1 Mol. $K N O_2$ auf die aus 1 $Pb N_2 O_6$ und 1 Pb sich bildende Lösung. Durch Behandeln von 1 $Pb N_2 O_6$ mit $1^1/_2$ Pb konnte v. Lorenz neben anderen Verbindungen $Pb N_2 O_6 + 3 Pb N_2 O_4 + 4 Pb O_2 H_2 + {}^2/_3 H_2 O$ darstellen. Ich erhielt ($1^1/_2$ l) unter denselben Versuchsbedingungen ein einziges Salz, das aber eine ganz andere Zusammensetzung als das Lorenzsche zeigte, während aus der Mutterlauge das krystallwasserfreie $Pb N_2 O_6 + 3 Pb N_2 O_4 + 4 Pb O_2 H_2$ anschoss, das aus der als $Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 2 Pb O_2 H_2$ betrachteten Verbindung von J. Berzelius durch Fällen der Hälfte des Bleis mit Schwefelsäure und von Chevreul durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung dargestellt worden war. $Pb N_2 O_6 + 3 Pb N_2 O_4 + 4 Pb O_2 H_2 + 2 H_2 O$ konnte ich durch Versetzen der aus 1 $Pb N_2 O_6$ und 1 Pb erhaltenen Lösung mit 2 $K N O_2$ gewinnen. Eine ähnliche Verbindung, die sich von der vorhergehenden nur durch ein Mehr von 2 $Pb O_2 H_2$ unterscheidet, $Pb N_2 O_6 + 3 Pb N_2 O_4 + 6 Pb O_2 H_2 + 10 H_2 O$, krystallisirte wie jene aus der Mutterlauge des unter 8) beschriebenen Salzgemenges. Lorenz will bei der Anwendung von 1 Pb auf 1 $Pb N_2 O_6$ ausser dem Producte $Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 2 Pb O_2 H_2$ noch eins von der Formel $Pb N_2 O_6 + 4 Pb N_2 O_4 + 5 Pb O_2 H_2$, das auch neben den eben angeführten Verbindungen aus $1^1/_4$ — $1^1/_2$ Pb und 1 $Pb N_2 O_6$ entstünde, erhalten haben. Ich konnte es aus der Mutterlauge des Salzes darstellen, das (vgl. 11) sich in der mit $1^3/_4$ Pb gekochten Lösung von 1 $Pb N_2 O_6$ ($1^1/_2$ l) bildet. Nach v. Lorenz entsteht bei diesen Verhältnissen neben zwei andern Verbindungen $Pb N_2 O_6 + 5 Pb N_2 O_4 + 6 Pb O_2 H_2$. Mit 4 Molecülen Krystallwasser bekam ich dasselbe Salz beim Zusatze von 3 $K N O_2$ zu der Lösung, die durch Kochen von 1 Pb mit 1 $Pb N_2 O_6$ darstellbar ist.

Aus 2 K N O_2, 1½ Pb und 1 Pb $N_2 O_6$ wurde auf demselben Wege die Verbindung **3 Pb $N_2 O_6$ + 6 Pb $N_2 O_4$ + 8 Pb $O_2 H_2$ + 6 Pb O + 4 H_2 O** erhalten. Sie bildet den Uebergang zu einer andern Reihe von Salzen, die nach der allgemeinen Formel w Pb $N_2 O_6$ + x Pb $N_2 O_4$ + y Pb $O_2 H_2$ + z Pb O zusammengesetzt sind. Das nächste Glied, **2 Pb $N_2 O_6$ + Pb $N_2 O_4$ + 4 Pb $O_2 H_2$ + 2 Pb O**, bekam ich bei dem Versuche, durch Einwirkung von 1¾ Pb auf ein Gemenge von 1 Pb $N_2 O_6$ und 2 K N O_3 (3 l) ein Bleikaliumdoppelsalz darzustellen. An Stelle von 2 K N O_3 kann auch 2 Na N O_3 oder Ba $N_2 O_6$ verwendet werden. Eine ziegelrothe Verbindung, 3 Pb $N_2 O_6$ + Pb $N_2 O_4$ + 6 Pb $O_2 H_2$ + 4 Pb O, der aber allem Anscheine nach die Formel **3 Pb $N_2 O_6$ + Pb $N_2 O_4$ + 4 Pb $O_2 H_2$ + 6 Pb O** zukommt, erhielt Bromeis neben Pb $N_2 O_4$ + 2 Pb O, wenn er die Bleinitratlösung über einem grossen Ueberschusse von Blei mehrere Tage lang sieden liess. Das Salz **Pb $N_2 O_6$ + Pb $N_2 O_4$ + 2 Pb $O_2 H_2$ + 2 Pb O**, das ich aus 1½ Pb und 1 Pb $N_2 O_6$ (4 Stunden) und aus dem Gemenge, das durch Einwirkung von 1¼ Pb auf 1 Pb $N_2 O_6$ entsteht, durch 6 stündiges Kochen mit Bleioxyd darstellte, scheint dasselbe zu sein, das Péligot aus 1 Aeq. Nitrat und 1½ Aeq. Blei und Bromeis sowohl auf dem gleichen Wege als durch Kochen der Lösung von Pb $N_2 O_6$ + Pb $N_2 O_4$ + 2 Pb O_2 H_2 mit Blei (mit Bleioxyd: Péligot) bekam. Nur ist der Bleioxydgehalt ihrer Salze im Vergleiche zu dem des meinen etwas zu hoch, der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig, sodass ihnen genau die Formel **Pb $N_2 O_6$ + Pb $N_2 O_4$ + 3 Pb $O_2 H_2$ + 2 Pb O** zugeschrieben werden muss. v. Lorenz hält sie wegen des niedrigeren $N_2 O_3$-Gehaltes, aber wohl mit Unrecht, für identisch mit seinem 2 Pb $N_2 O_6$ + 3 Pb $N_2 O_4$ + 6 Pb $O_2 H_2$ + 5 Pb O, das er neben einer Anzahl der vorher besprochenen Verbindungen bei Einwirkung von 1¼—1½ Pb auf 1 Pb $N_2 O_6$ erhielt. Seine Analysenergebnisse stimmen mindestens ebenso genau wie auf die von ihm angenommene Formel auf die Formel **2 Pb $N_2 O_6$ + 3 Pb $N_2 O_4$ + 5 Pb O_2 H_2 + 6 Pb O,** die aus später zu erörternden Gründen die wahrscheinlichere ist. Ich bekam

dasselbe Salz aus einer zwischen $1^1/_2$ und 2 At. liegenden Menge Blei und 1 Mol. Bleinitrat (2 l). Durch 4stündiges Kochen der Nitratlösung von der Concentration 1 : 20 mit 2 At. Blei konnte v. Lorenz eine Verbindung darstellen, der er die Formel $Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2 + 3\,Pb\,O$ gab. Ebenso berechtigt und in anderer Weise vorzuziehen ist $\mathbf{Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 4\,Pb\,O}$. Dieselbe Formel hat auch die von mir aus $1^3/_4$ Pb und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ ($1^1/_2$ l) und durch 4stündiges Kochen der Lösung von $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ mit Bleioxyd erhaltene Verbindung, während das von Bromeis aus $1^1/_2$ Pb und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ oder durch Kochen von $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$ — Lösung mit Bleioxyd dargestellte Salz jedenfalls nicht damit identisch ist, sondern eher der Formel $\mathbf{Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2 + 6\,Pb\,O}$ entspricht. Gab ich zu der Lösung von $1^3/_4$ Pb in 1 $Pb\,N_2\,O_6$ die Lösung von 1 $K\,N\,O_2$, so schoss aus der Flüssigkeit, die über dem schwer löslichen Niederschlage stand, die Verbindung $\mathbf{Pb\,N_2\,O_6 + 9\,Pb\,N_2\,O_4 + 20\,Pb\,O}$ an.

Wenn Bromeis die Lösung des Salzes $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H^2$ einige Zeit über Blei sieden liess, so setzte sich auf den Krystallen von $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N^2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ ein Salz $\mathbf{Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H^2}$ ab. Durch mehrstündiges Sieden der Lösung von $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ mit metallischem Blei erhielt er rothe oder grüne Krystalle von $\mathbf{Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O}$, die jedenfalls auch schon Berzelius, Chevreul und Péligot in Händen hatten, und die wahrscheinlich auch identisch sind mit den von Lorenz aus $1^3/_4$—2 Pb und 1 $Pb\,N_2\,O_6$ dargestellten, obgleich er für sie die Formel 11 $Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 20\,Pb\,O$ aufstellen zu müssen meinte. Ich konnte dasselbe Salz aus dem Waschwasser des schwer löslichen Niederschlages erhalten, der bei der Einwirkung von 1 $K\,N\,O_2$ auf die Lösungen aus $1^1/_2$ oder $1^3/_4$ Pb in 1 $Pb\,N_2\,O_6$ entstand. Und zwar bekam ich die grünliche Bromeissche Modification, deren Bestehen v. Lorenz anzweifelt. Der erwähnte schwer lösliche Rückstand hatte in beiden

Nr.	Rohformel.	Auseinandergezogene Forme
1.	$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2$	$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2$ . . . . .
2.	$2\,Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2$ *). .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2)$ $+ (Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2$
3.	$5\,Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 8\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$2\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2)$ $+ 3\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O$
4.	$3\,Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,N_2\,O_4 + 5\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2)$ $+ 2\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O$
5.	$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$ . . .	$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$.
6.	$6\,Pb\,N_2\,O_6 + 7\,Pb\,N_2\,O_4 + 13\,Pb\,O_2\,H_2$.	$6\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$ $+ (Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
7.	$3\,Pb\,N_2\,O_6 + 4\,Pb\,N_2\,O_4 + 7\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$3\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$ $+ (Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
8.	$3\,Pb\,N_2\,O_6 + 5\,Pb\,N_2\,O_4 + 8\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$3\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$ $+ 2\,(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
9.	$Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$ $(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
10.	$Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$ $+ 2\,(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
11.	$Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 6\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$ $+ 2\,(Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$
12.	$Pb\,N_2\,O_6 + 4\,Pb\,N_2\,O_4 + 5\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$ $+ 3\,(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
13.	$Pb\,N_2\,O_6 + 5\,Pb\,N_2\,O_4 + 6\,Pb\,O_2\,H_2$ . .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$ $+ 4\,(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
14.	$2\,Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$	$(Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,O_2\,H_2) + (Pb\,N_2\,O_6 + P$
15.	$3\,Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2 + 6\,Pb\,O$	$+ 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O)$ $2\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O) + (Pb$
16.	$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$	$+ Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$
17.	$2\,Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 5\,Pb\,O_2\,H_2 + 6\,Pb\,O$	$Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2$
18.	$Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 4\,Pb\,O$	$2\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2$ $Pb\,O) + (Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2$
19.	$Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 4\,Pb\,O_2\,H_2 + 6\,Pb\,O$	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2$ $+ (Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O)$
20.	$Pb\,N_2\,O_6 + 9\,Pb\,N_2\,O_4 + 20\,Pb\,O$ . . .	$(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2$ $2\,(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O)$
21.	$Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2$	$(Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,O) + 9\,(Pb\,N_2\,O_4 + 2$
22.	$Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O$	$Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2$ . . . . .
23	$3\,Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 4\,Pb\,O$ . . .	$Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O$ . . . . .
24.	$Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ . . .	$2\,(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O)$ $+ (Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2)$
25.	$3\,Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 6\,Pb\,O$	$Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ . .
		$(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O) + 2\,(Pb\,N$ $+ 2\,Pb\,O)$ . . . . .

*) Der Krystallwassergehalt ist hier und im folgenden vernachlässigt. — **) L. = v. Lorenz, B

Physikalische und krystallographische Eigenschaften.

weisse, perlmutterglänzende Blättchen, an denen ausser der gross entwickelten Fläche mit der sie aufliegen, nur ein paralleles Kantenpaar wahrzunehmen war; Auslöschung 19°—20° zu jener Kantenrichtung. — Oder: lichtstrohgelbe, pfriemförmige, stark aggregirte Kryställchen mit schiefer Endigung; Auslöschung etwa 13° zur Längsrichtung. — Oder: zarte, sägeund federförmige Skelette; rhombisch.

sehr zarte, schief rhombische Tafeln von schwefelgelber Farbe (L.[sic]). — hellgelbe, perlmutterglänzende Schüppchen von meist sechseckigem Umrisse; Auslöschung parallel einer Kante.

schwefelgelbe, perlmutterglänzende, dünn tafelförmige Krystalle und schuppige Aggregate; rhombisch a = 106°.

schwefelgelbe, glänzende, tafelförmige Kryställchen; rhombisch; ∞P ∞, ∞P, P; Auslöschung parallel Kante ∞P : ∞P∞. a = 106°.

strohgelbe, glänzende Blätter, rectanguläre Prismen mit rhombischer Pyramide (B.). — sechsseitige, citronengelbe Tafeln (L.) — Krystallsystem, Form und Winkelverhältnisse sind dieselben wie bei 4). Oder, zarte, perlmutterglänzende, hellgelbe Täfelchen; rhombisch; entweder oder oder × a = 107°.

wie 5 (L.).

rhombische Täfelchen; wie die beschriebenen.

Form wie 5; Farbe dunkler (L.).

wie 8 (L.; orangegelbe, glänzende schuppig aggregirte Kryställchen; rhombisch a = 100°. Farbe wie 8, mit einer tiefern Nüance; die Form nähert sich gestreckten dünnen Tafeln (L.). — die beschriebenen rhombischen Krystalle, doch herrscht weniger der tafelförmige als der prismatische Habitus.

orangegelbe, glänzende Kryställchen, wie 16).

schön dunkel-honiggelbe, lange, dünne Tafeln (L.). — goldgelbe, glasglänzende, tafelförmige, rhombische Kryställchen; die Form stimmt mit der der früheren Salze überein.

dieselben rhombischen Krystalle wie bei 10.

dunkelgelbe, wenig durchsichtige und wenig glänzende, rhombische Kryställchen: ∞P und ein ziemlich steiles Brachydoma.

hell ziegelrothe, rhombische Krystalle: ∞P von 123° und P∞ von 63°; spaltbar parallel 0P, weniger parallel ∞P (B.).

orangegelbe, glänzende rhombische Schüppchen; ∞P∞, ∞P̄∞, P; Auslöschung parallel Kante ∞P̄∞ : ∞P̄∞ a = 106 — 107°.

orangefarben (L.). — feinkörniges Pulver, dessen fast undurchsichtige Körnchen Krystallform kaum erkennen lassen.

orangegelbe, undurchsichtige Kryställchen.

orangerothe Krystalle, stärker glänzend und flächenreicher als 15 (B.).

citronengelbe, rhombische, prismatische Kryställchen: ∞P, ∞P̄∞, 0P.

rectanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden, am Ende infolge Zwillingsbildung einspringende Winkel (B.) — ziemlich lange, goldgelbe Nadeln.

kleine, concentrisch, halbkugelförmig angeordnete Nadeln, ziegelroth bis grün (B.). — lebhaft rothe Nadeln, zu kleinen Wärzchen und concentrisch-strahligen Drusen vereinigt (L.) — gelbgrünliche, wenig durchsichtige, prismatische, rhombische Kryställchen, ∞P, ∞P∞, P∞; meist zu blumenkohlartigen Gebilden vereinigt.

feines, gelbes Krystallpulver, dessen prismatische Kryställchen fast vollkommen undurchsichtig sind, wie es scheint infolge Zersetzung (sie zeigen Aggregatpolarisation). Oder: gelbgrünliche, am Aufsitzpunkte gelber nüancirte, blumenkohlartige Krystallaggregationen.

fleischfarbene, schwach rosenrothe und hell-grünbraune, stark seidenglänzende dünne Prismen, die sich concentrisch um einen gemeinsamen Mittelpunkt lagern (Ch., P., B.).

gelbbräunliche, seidenglänzende, concentrisch angeordnete Nadeln.

Bromeis, P. = Péligot, Ch. = Chevreul; die übrigen Angaben sind grösstentheils von Dr. Müller.

Fällen die Zusammensetzung **3 Pb N_2 O_4 + 3 Pb O_2 H_2 + 4 Pb O**. Dieselbe Verbindung erhielt ich in gelbgrünlichen, zu blumenkohlartigen Massen vereinigten Kryställchen aus der Mutterlauge, die von der Lösung von $1^3/_4$ Pb in 1 Pb N_2 O_6 nach der Ausscheidung des Salzes Pb N_2 O_6 + 2 Pb N_2 O_4 + 3 Pb O_2 H_2 + 4 Pb O zurückblieb. Durch äusserste Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung gewannen Berzelius, Péligot, Chevreul, Bromeis und Lorenz die Verbindung **Pb N_2 O_4 + Pb O_2 H_2 + 2 Pb O.** Ich bekam auf demselben Wege (21) das Salz **3 Pb N_2 O_4 + Pb O_2 H_2 + 6 Pb O.**

Alle von mir dargestellten Verbindungen sind krystallographisch sehr ähnlich. Es lag deshalb der Gedanke ziemlich nahe, dass sie zum grössten Theile isomorphe Mischungen einiger weniger einfachen Salze sind.

In der vorstehenden Tabelle (S. 52 und 53) ist der Versuch gemacht worden, alle einschlägigen bekannten Verbindungen auf die einfachen Formen

Pb N_2 O_6 + Pb O_2 H_2,
Pb N_2 O_6 + 2 Pb O_2 H_2 (oder 2 Pb O),
Pb N_2 O_6 + Pb O_2 H_2 + 2 Pb O,
Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 2 Pb O_2 H_2,
Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 2 Pb O_2 H_2 + 2 Pb O,
Pb N_2 O_4 + Pb O_2 H_2,
Pb N_2 O_4 + 2 Pb O,
Pb N_2 O_4 + Pb O_2 H_2 + 2 Pb O

zurückzuführen.

Von den bekannten basischen Salzen lassen sich nur drei nicht ungezwungen in diese Tabelle einordnen. Es sind dies die von mir dargestellten: 3 Pb N_2 O_6 + 6 Pb N_2 O_4 + 11 Pb O_2 H_2 und 3 Pb N_2 O_6 + 6 Pb N_2 O_4 + 8 Pb O_2 H_2 + 6 Pb O und das von Bromeis erhaltene „$^2/_7$ untersalpetersaure Bleioxyd", nach moderner Schreibweise Pb N_2 O_6 + Pb N_2 O_4 + 3 Pb O_2 H_2 + 2 Pb O. 3 Pb N_2 O_6 + 6 Pb N_2 O_4 + 11 Pb O_2 H_2 steht dem in der Tabelle unter 9) beschriebenen Salze sehr nahe; es unterscheidet sich von ihm nur durch ein Mehr von $^2/_3$ Pb O_2 H_2. Zu erklären ist es ähnlich wie die

beiden andern Verbindungen. $3\,Pb\,N_2\,O_6 + 6\,Pb\,N_2\,O_4 + 8\,Pb\,O_2\,H_2 + 6\,Pb\,O$ ist ein ziemlich feinkörniges Krystallpulver, das meist nur aus Fragmenten zerbrochener Kryställchen besteht; doch finden sich auch bestimmtere Krystalle, die mit den bekannten rhombischen identisch sind. Man kann es vielleicht erklären als $3\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O) + 3\,(Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$, das $2\,Pb\,O_2\,H_2$ gelöst enthält, wenn man es nicht vorzieht, es als $3\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O) + 2\,(Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2) + (Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2)$ anzusehen. Aehnlich wäre $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ das Salz $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ plus $Pb\,O_2\,H_2$.

Ich habe die Verbindung $Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O$ auf dieselbe Weise darstellen können wie Péligot und Bromeis ihr um $1\,Pb\,O_2\,H_2$ reicheres Salz. Doch geben letztere für ihr Präparat 86,66 und 86,42 % Pb O, 3,17 und 3,18 % N, an, während ich 85,73 % Pb O und 3,64 % N fand. Der Stickstoffgehalt macht es unwahrscheinlich, dass es, wie v. Lorenz behauptet, mit dem von ihm dargestellten Salze $2\,Pb\,N_2\,O_6 + 3\,Pb\,N_2\,O_4 + 6\,Pb\,O_2\,H_2 + 5\,Pb\,O$ identisch ist, das nach seinen Analysen einen Stickstoffgehalt von 3,40 % hat.

Hält man an der Existenz der auf Seite 54 aufgestellten 8 einfachen Salze fest und betrachtet die anderen hier in Betracht kommenden Verbindungen als isomorphe Mischungen je zweier dieser Salze, so kann man sich den Verlauf der Umwandlung von Bleinitrat in basische Nitrate, Nitrat-Nitrite und Nitrite folgendermassen vorstellen.

Bei der Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösung bildet sich zunächst basisches Bleinitrat. Lorenz stellte für diese Reaction die Gleichung auf:

$$5\,Pb\,N_2\,O_6 + 4\,H_2\,O + 3\,Pb = 4\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2) + 2\,N\,O.$$

In Wirklichkeit wird aber bei diesem Verhältnisse von Blei zu Bleinitrat bereits ein Theil des letzteren zu Nitrit reducirt; dasselbe geschieht, wenn man auf 1 Blei

4 Bleinitrat anwendet, während das einfach-basische Nitrat allein bei ungefährer Verdoppelung der Bleinitratmenge erhalten wird:

$$7\,Pb\,N_2\,O_6 + Pb + 4\,H_2\,O = 4\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2) + 6\,N\,O_2 + O_2.$$

Bei der Einwirkung von 1 Pb auf 4 Pb $N_2\,O_6$ entsteht zwar bereits Nitrit, es geht aber bei der angewendeten Concentration in die Mutterlauge, und nur einfach-basisches Nitrat krystallisirt aus. Dagegen erhält man bei dem Verhältnisse der aufeinanderwirkenden Körper = 1 : 2 oder 1 : x, wo $x < 2$ ist, isomorphe Gemenge von einfach-basischem Bleinitrat mit einfach-basischem Bleinitrat-Nitrit. Dieses bildet sich allein aus 7 Pb : 8 Pb $N_2\,O_6$ und 1 Pb : 1 Pb $N_2\,O_6$, im letzteren Falle nach der Gleichung:

$$2Pb\,N_2\,O_6 + 2Pb + 2H_2\,O = (Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2Pb\,O_2\,H_2).$$

Erhöht man die Menge des Bleis, mit dem man die Bleinitratlösung kocht, allmälig, so krystallisiren isomorphe Mischungen des einfach-basischen Bleinitrat-Nitrits mit einfach-basischem Nitrit. Das letztere ist zwar auf diesem Wege dargestellt worden, aber nur in kleiner Menge und in Begleitung eines anderen Salzes. Die Reaction geht nämlich nach der Gleichung vor sich:

$$4\,Pb\,N_2\,O_6 + 5\,Pb + 4\,H_2\,O = (Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 3\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O) + (Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2) + 2\,N\,O_2.$$

Die Verhältnisse, unter denen es allein erhalten werden kann, sind noch nicht erforscht. Wendet man auf 1 Bleinitrat $1\frac{1}{2}$ Blei an, so erhält man ein zweifach-basisches Bleinitrat-Nitrit:

$$5\,Pb\,N_2\,O_6 + 7\,Pb + 4\,H_2\,O = 2\,(Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O) + 2\,N\,O.$$

Vorher entstehen isomorphe Mischungen dieses Salzes mit zweifach- und dreifach-basischem Bleinitrat. Die beiden letzteren Verbindungen sind allein auf diese Art noch nicht dargestellt worden. Ihre Bildung machen die Gleichungen anschaulich:

$$5\,Pb\,N_2\,O_6 + 4\,Pb = 3\,(Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,O) + 4\,N_2O + O_2;$$

$$5\,Pb\,N_2O_6 + 4\,Pb + 6\,H_2O = 3\,(Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb\,O_2\,H_2) + 4\,NO + O_2;$$

$$2\,Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb + H_2\,O = (Pb\,N_2\,O_6 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O) + NO + O.$$

Wird die Menge des Bleis, das mit der Lösung von 1 Mol. Bleinitrat erhitzt wird, nach und nach auf $1^3/_4$ At. gesteigert, so bekommt man isomorphe Mischungen des vorher erwähnten zweifach-basischen Nitrat-Nitrits mit einem dreifach-basischen Bleinitrit. Dieses entsteht allein durch äusserste Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung:

$$5\,Pb\,N_2\,O_6 + 11\,Pb + 4\,H_2\,O = 4\,(Pb\,N_2\,O_4 + Pb\,O_2\,H_2 + 2\,Pb\,O) + 2\,NO.$$

Die thatsächlichen Mengen der Bestandtheile, die bei der Darstellung dieses Salzes zu verwenden sind, entsprechen ziemlich genau den durch diese Gleichung geforderten. Lässt man Mengen Blei, die zwischen $1^3/_4$ und $2^1/_5$ Atomen (gegen 1 $Pb\,N_2\,O_6$) liegen, einwirken, so erhält man zunächst ein isomorphes Gemisch von dreifach- und einfach-basischem Nitrit, dann ein zweifach-basisches Nitrit:

$$Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb = (Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O)$$

und darauf ein isomorphes Gemenge aus diesem Salze mit dem dreifach-basischen Nitrit. Will man die in der Tabelle unter 11 beschriebene Verbindung nicht als Salz 10 betrachten, in dem Bleihydroxyd gelöst ist, so muss man noch ein zweites zweifach-basisches Nitrit in diese Reihe aufnehmen. Es würde nach der Gleichung entstehen:

$$Pb\,N_2\,O_6 + 2\,Pb + 2\,H_2\,O = (Pb\,N_2\,O_4 + 2\,Pb\,O_2\,H_2).$$

Statt eins der Salze dieser Reihe in ein anderes mit höherem Bleioxydgehalt durch Behandeln mit metallischem Blei überzuführen, kann man sich auch des Bleioxyds bedienen, wie im experimentellen Theile unter 14 und 15 gezeigt worden ist.

Lässt man Kaliumnitritlösung in der Siedhitze auf Bleinitratlösung wirken, so entsteht, ebenso wie beim Erhitzen der Bleinitratlösung mit Blei, zuerst einfach-basisches Bleinitrat nach der Gleichung:

Die vorstehende Arbeit wurde während eines Theils des Winter-Semesters 1890/91 und während des Sommer-Semesters 1891 im anorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Für die Anregung dazu bin ich dem ersten Assistenten in diesem Laboratorium und Docenten an der Hochschule, Herrn Prof. Dr. G. von Knorre, für die Theilnahme an ihrem Verlaufe diesem Herrn und dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Fr. Rüdorff, zu Dank verpflichtet. Dank schulde ich auch Herrn Dr. Müller, Assistenten am mineralogischen Institute der genannten Hochschule, für die grosse Bereitwilligkeit, mit der er eine genauere krystallographische Prüfung der erhaltenen Verbindungen unternahm.